Rev. Acad. Canar. Cienc., XX (Núm. 3), 115-144 (2008) (publicado en septiembre de 2009)

UN MODELO EMPÍRICO PARA CORRELACIONAR PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SOLUCIONES BINARIAS DE SUSTANCIAS NO-REACTIVAS

Juan Ortega*, Fernando Espiau* & Jaime Wisniak**

*Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica de Fluidos. Parque Científico-Tecnológico. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Islas Canarias. España

** Department of Chemical Engineering. Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva 84105, Israel

Resumen

En este trabajo se presenta un modelo matemático empirico para la función de Gibbs de exceso, $g^E=\psi(p,T,x)$*, de un sistema multicomponente. La dependencia con la composición se realiza a través de la denominada fracción activa,* z_i*, la cual a su vez, se relaciona con la fracción molar* x_i *de los componentes de una solución y de un parámetro* k_{ij} *cuya determinación se indica en el trabajo. Se analiza la eficacia del modelo en base a su extensión, considerando varios casos y tres posibilidades de cálculo para el parámetro* k_{ij}*, lo cual da lugar a un conjunto de versiones del modelo para la correlación de datos cuyas ventajas se discuten. El modelo propuesto para la función de Gibbs de exceso adopta la expresión genérica siguiente,*

$$g^E(P,T,x)=z(x)[1-z(x)]\sum_{i=0} g_i(P,T)z^i \quad \textit{siendo} \quad g_i(P,T)=g_{i1}+g_{i2}P^2+g_{i3}PT+\frac{g_{i4}}{T}+g_{i5}T^2$$

y permite su aplicación a un caso general de equilibrio líquido-vapor con variación de las tres variables fundamentales x_i*, p y T, o bien teniendo en cuenta valores experimentales de dos ejercicios importantes, isobárico e isotérmico, que también se analizan. La derivación matemática permite obtener otras propiedades de mezcla, e incluso llevar a cabo una correlación simultánea de varias de ellas. El modelo se ha aplicado a varios sistemas binarios para los que existen datos experimentales en la literatura en un amplio rango de p y T. Los resultados puede considerarse aceptables.*

Palabras clave: Propiedades termodinámicas, Función de Gibbs, Equilibrio de fases, Correlaciones.

Summary

In this paper an empiricial mathematical model for excess Gibbs function, $g^E=\psi(p,T,x)$*, of a multicomponent system, is presented. The dependence with the composition is carried out by using of the concept of active fraction,* z_i*, which is related with the molar fraction* x_i *of the components of a solution and with a parameter* k_{ij} *the determination of which is indicated in this paper. The eficiency of the model is analyzed considering several aspects such as its extension with several cases, and three possibilities to calculate the parameter* k_{ij} *showing a set of possibilities for the correlation of data. All cases are analyzed and discussed. The model proposed for the excess Gibbs function adopts the following generic expression,*

$$g^E(P,T,x)=z(x)[1-z(x)]\sum_{i=0} g_i(P,T)z^i \quad \textit{siendo} \quad g_i(P,T)=g_{i1}+g_{i2}P^2+g_{i3}PT+\frac{g_{i4}}{T}+g_{i5}T^2$$

and permits its application to a general case of vapor-liquid equilibria considering the variation of three fundamental variables x_i, *p y T, or taking into account experimental values of two relevant problems, such as the isobaric and isothermic cases, which are also analyzed. The mathematical derivative permits geting other mixing properties and even the simultaneous correlation of several of them. The model has been applied to several several binary systems for which experimental data are available in the literature in a wide range of p and T. Results can be considered acceptable.*

Key words: Thermodynamic properties, Gibbs function, Phase equilibria, Correlation.

1. Introducción

Teniendo en cuenta que actualmente no existe una teoría general y satisfactoria que proporcione una base sólida para la estimación, o para la correlación de propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes, puede considerarse al trabajo empírico como una forma de acercamiento a lo primero, lo cual no significa que se abandonen los esfuerzos en esa dirección. Durante varios años se han realizado publicaciones donde se presentaron ciertas expresiones empíricas que pueden proporcionar de forma más directa los valores de algunas cantidades termodinámicas de mezcla de sistemas binarios cuando se conocen las medidas experimentales de las mismas. En ellas se ha detallado la representación matemática de esas propiedades mediante funciones empíricas que no presentan relaciones conocidas con la física molecular o la mecánica estadística.

Para contribuir a la modelización de soluciones, las dos propiedades de mayor interés, tanto bajo un punto de vista práctico como teórico, son las cantidades de exceso de la energía de Gibbs y la entalpía; la entropía y otras pueden calcularse a partir de estas. Un complemento a ellas sería también el análisis de los cambios de volumen de mezcla, cuya determinación es bastante precisa con los medios actuales a partir de la medida directa de la densidad. Por ello, en este trabajo centramos especialmente nuestra atención en la función de energía de Gibbs de exceso, ya que, a partir de ella pueden obtenerse las demás cantidades termodinámicas de las soluciones y facilitar su interpretación. En cualquier obra de Termodinámica Química pueden conseguirse las siguientes relaciones para la función de Gibbs G, que permiten conseguir, a una determinada composición, otras propiedades.

$$H=G-T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad S=\frac{H}{T}-\frac{G}{T}=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad U=G-p\left[\frac{\partial G}{\partial p}\right]_T-T\left[\frac{\partial G}{\partial T}\right]_p \quad V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{1}$$

$$A=G-p\left[\frac{\partial G}{\partial p}\right]_T \quad C_p=-T\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right]_p \quad \alpha=\frac{1}{V}\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\right] \quad \kappa=-\frac{1}{V}\left[\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right]_T \tag{2}$$

La utilización de estas relaciones con las correspondientes cantidades de exceso resulta inmediata. Estas expresiones demuestran el enorme interés que tendría establecer una única ecuación o modelo para la función de Gibbs de una solución homogénea, válida para condiciones diferentes de presión y temperatura. Tan importante es su determinación experimental como su estimación teórica y el tratamiento matemático que se lleve a cabo con esos datos, ya que la inter/extrapolación, cuando no existen datos suficientes, resultaría necesaria en muchos casos.

2. Representación de los datos de equilibrio. Diagrama de fases

La aplicación de la regla de las fases a un sistema en equilibrio constituye un importante recurso para la construcción e interpretación de su diagrama de fases a través del conocimento del número de variables independientes de un determinado sistema. La *regla de las fases*, dictada por J. Willard Gibbs en 1875, establece precisamente el número de variables independientes, o grados de libertad, que deben fijarse de manera arbitraria en un sistema para definir su estado intensivo. La mencionada regla se expresa matemáticamente por: L=C+2-F, donde L es el número de variables independientes, C el número de componentes y F el número de fases del sistema en estudio. Conociendo el número de variables independientes pueden establecerse también las restricciones geométricas sobre los aspectos que se requieren para describir las fases coexistentes en un diagrama. Según dicha regla, el número máximo de variables independientes para un sistema de 2 componentes en equilibrio es de 3. Por ello, el comportamiento del equilibrio de ese sistema puede describirse completamente por medio de volúmenes, superficies, líneas y puntos en un espacio tridimensional.

Por ser el caso que trataremos aquí, de sistemas binarios en dos fases, la aplicación de la regla de Gibbs a un sistema de dos componentes A y B y dos fases (l) (líquido) y vapor (v) en equilibrio, da lugar a:

Grados de libertad=L= $X[p, T, x_A, y_A] - Y[\mu_A^L = \mu_A^V;\ \mu_B^L = \mu_B^V] = 4 - 2 = 2$ (3)

En esta regla de Gibbs, las llamadas variables independientes son principalmente los potenciales, p, T y μ_i, porque la expresión anterior se basa precisamente en la ecuación de Gibbs-Duhem que se planteará en este estudio. En lugar de potenciales pueden emplearse cantidades molares para cada una de las fases y que están relacionadas con los potenciales mencionados, a pesar de ser intensivas, sin embargo dichas cantidades no son potenciales. Con la relación (3), la definición de potencial químico y la condición de equilibrio planteada por la ecuación de Gibbs-Duhem resuelve el planteamiento matemático de un problema real. Sin embargo, es importante obtener respuestas numéricas al modelo así planteado. Para ello, es necesario relacionar el potencial químico con el resto de las variables fundamentales escritas en el primer sumando de la ecuación (3), es decir con la p, T y x_i. Este aspecto está fuera del ámbito de la Termodinámica en el sentido más estricto, pero que es un problema a resolver. El conocimento de otras funciones menos abstractas que el potencial químico, como la fugacidad y la actividad no ayudan a encontrar la solución. En resumen, las reglas de Gibbs permiten conocer la ecuación termodinámica del equilibrio y emplearla como relación de partida (igualdad de potenciales químicos para cada compuesto en las diferentes fases en que está presente), sin embargo, es necesario conocer la relación de los μ_i con el resto de variables, p, T, x_i. Incluso, bajo un punto de vista gráfico sería adecuado representar las variables potenciales para cada compuesto en cada fase y encontrar la línea de coexistencia. En este sentido, este trabajo supone una contribución inicial dando un primer paso para conseguir relaciones con esas pretensiones, conociendo de antemano que la Termodinámica no es suficiente para resolver el problema planteado. Por ello, un planteamiento empírico puede ser de ayuda.

A continuación se presenta un breve análisis de los aspectos prácticos del caso que nos ocupa para un equilibrio líquido-vapor de un sistema binario. La ecuación (3) nos da 2 grados de libertad y las dos variables independientes medidas usualmente en

los equilibrios son p y T, sin embargo, es necesario medir una tercera variable para describir completamente el sistema de dos componentes y dos fases. Para conseguir una descripción cualitativa y comparar los datos de equilibrio, la elección más conveniente de la tercera variable es, bien la composición de la fase líquida, o la de vapor. Es decir, del conjunto de las cuatro variables, p, T, x, y, que intervienen, se necesita conocer tres (una condición puede ser la de trabajo isobárico o isotérmico). A pesar de ello, es difícil predecir teóricamente la cuarta a partir de las tres medidas previamente. Por ello, generalmente la composición de la otra fase también se mide. La medidas de las cuatro variables p, T, x, y, si bien implica una sobreespecificación en términos de la regla de las fases es, no obstante, el procedimiento preferido para una presentación precisa de los datos. Además, esta sobreespecificación permite claramente la verificación de los datos experimentales con la ecuación de Gibbs-Duhem. Lo que parece claro, al menos experimentalmente, y a ello se refiere la regla de las fases de Gibbs, es que, para un caso isobárico por ejemplo, al fijar la presión y una de las variables, x, la dinámica del sistema en ebullición a p=Cte da lugar a una temperatura de equilibrio T y una composición de la fase vapor, también invariables.

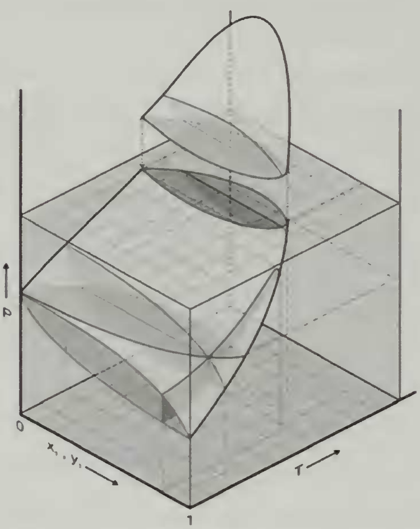


Figura 1. Diagrama 3D de fases líquido-vapor estándar para un sistema de dos componentes

En cuanto a la representación del comportamiento de fases, las condiciones de equilibrio en un sistema de dos componentes y dos fases puede describirse completamente en un diagrama 3D con ejes para p, T, x, y, ver Figura 1. Sin embargo, dicha presentación de los datos de equilibrio es tediosa de dibujar y difícil de interpretar. Por esta razón, para visualizar en mejor forma el equilibrio de fases, se prefiere dibujar las secciones obtenidas cuando se mantiene constante una de las variables, ver Figuras 2(a-d). Si elegimos como variables a las composiciones de un compuesto en las dos fases, las demás permanecen fijas, lo que implica que las fracciones molares de ambas bases dependan de p y de T, es decir, que también serán $x(p,T)$ y $y(p,T)$. Estas funciones se corresponden a dos superficies en el espacio p-T-x, o p-T-y , dando lugar, por ejemplo, a un corte transversal en la Figura 1 a p=Cte, ver Figura 2(a). El significado de esa gráfica es importante por partida doble; por un lado, por que da relaciones T-x de las fases en equilibrio, y en segundo lugar porque la zona de líquido y de vapor divide al plano T-x en tres regiones, la superior de vapor donde las mezclas de vapor tienen la más baja energía de Gibbs, lo mismo para la zona inferior de la zona líquida, y la región entre liquido y vapor que corresponde a la zona de más baja energía de Gibbs realizada como una combinación de mezclas de vapor y líquido.

En base a todo esto, un aparato experimental se diseña para medir los datos de cada una de las secciones transversales del diagrama de fases tridimensional. Más con-

cretamente, los aparatos se diseñan para hacer medidas en únicamente una de las secciones. Esto no resulta problemático ya que únicamente un diagrama particular de fases se requiere para el diseño de una operación. Los datos que mayormente se presentan en la literatura son los isotérmicos p-x-y, sin embargo, las medidas de datos isobáricos T-x-y son mayormente demandados que los isotérmicos ya que la mayor parte de las operaciones básicas que se realizan en el campo de la ingeniería química se llevan a efecto a presión constante. El diagrama a composición constante p-T, tiene un empleo más limitado. En la Figura 2 (a-d) se han representado los diagramas parciales de cada uno de los planos de la Figura 1, además de la que corresponde a y_1 versus x_1, para un sistema binario (1)+(2) estándar.

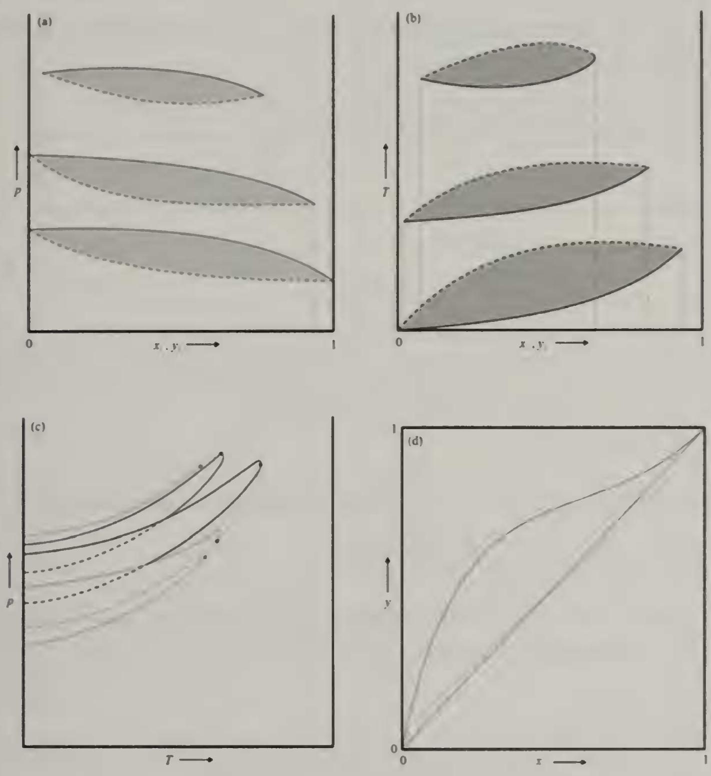


Figura 2.- Secciones del digrama p-T-x-y. (a) diagrama T-x-y para tres presiones; (b) diagrama p-x-y para tres temperaturas; (c) diagrama p-T para tres composiciones; (d) diagrama y-x a una presión

El caso que nos ocupa en este trabajo podría parecer algo más complejo, ya que, además de las cuatro variables comentadas, todas ellas medibles experimentalmente, en los estudios de equilibrio entre fases puede trabajarse con una dependencia de las mismas interrelacionadas con otras obtenidas indirectamente, como es la función de energía de Gibbs.

3. La función de Gibbs para una solución multicomponente

De manera general, la función de Gibbs de un sistema material constituido por

varias especies depende de la temperatura, de la presión, y del número moles de cada una de las especies presentes. Matemáticamente, esta dependencia funcional de la propiedad G puede escribirse como $G=G(p,T,n_i)$, indicando con n_i al número de moles de cada una de las especies o sustancias que intervienen en un sistema multicomponente, es decir, de n_1, n_2,...... Explícitamente para una mezcla de C componentes puede escribirse:

$$G=G(p,T,n_1,n_2,...,n_C) \tag{4}$$

Si derivamos la (4) con relación a cada una de las variables

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp+\sum_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} dn_i \tag{5}$$

pero como G es una funcion homogenea de orden uno con respecto a la cantidad de los componentes, esto es, $G = gn$, entonces:

$$d(gn)=\left(\frac{\partial (gn)}{\partial T}\right)_{p,n} dT+\left(\frac{\partial (gn)}{\partial p}\right)_{T,n} dp+\sum_i\left(\frac{\partial (gn)}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} dn_i \tag{6}$$

El último sumando se corresponde con la propiedad molar parcial, $\overline{G}_i$, por lo que la ecuación (6) también puede escribirse:

$$d(gn)=n\left(\frac{\partial (g)}{\partial T}\right)_{p,x} dT+n\left(\frac{\partial (g)}{\partial p}\right)_{T,x} dp+\sum\overline{G}_i dn_i \tag{7}$$

ahora, esta última ecuación, teniendo en cuenta las relaciones mostradas en (1) y (2), puede también plantearse por la expresión equivalente:

$$d(gn)=-nsdT+nvdp+\sum_i\overline{G}_i dn_i \tag{8}$$

pero: $d(gn)=ndg+gdn$ y, $dn_i=x_i dn+ndx_i$, entonces, al sustituir en (8),

$$n\left[dg+sdT-vdp-\sum_i\overline{G}_i dx_i\right]+\left[g-\sum_i\overline{G}_i x_i\right]dn=0 \tag{9}$$

pero como n y dn son cantidades arbitrarias e independientes, una de las soluciones de la ecuación (9) es que ambos sumandos sean iguales a cero. Entonces puede plantearse, por un lado,

$$dg=-sdT+vdp+\sum_i\overline{G}_i dx_i\ , \tag{10}$$

y por otro que $g=\sum_i\overline{G}_i x_i$, de donde $dg=\sum_i\overline{G}_i dx_i+\sum_i x_i d\overline{G}_i$, (11)

quedando entonces la ecuación (10) como sigue:

$$-sdT+vdp-\sum_i x_i d\overline{G}_i=0 \tag{12}$$

que se conoce con el nombre de ecuación general de Gibbs-Duhem. Para el caso especial de p y T constantes, la ecuación (12) queda reducida únicamente al tercero de los sumandos, resultando entonces una forma restringida de la ecuación de Gibbs-Duhem, que indica que las propiedades molares parciales están acopladas. Regresando de nuevo a la ecuación (10) vemos que la función "g" resulta tener como variables a la presión p, la temperatura T, y la composición. Para el trabajo con soluciones, los dos primeros sumandos son establecidos a composición constante y pueden escribirse en función de

otras cantidades termodinámicas medibles, mientras que el último de ellos recoge las correspondientes propiedades molares parciales de la propiedad "G", con derivadas en relación al número de moles, n_i, lo cual no resulta del todo práctico. Por ello, con el fin de ser rigurosos con el planteamiento físico del problema, intentaremos poner dicho término en función de la composición o fracción molar de cada componente.

Veamos ahora la influencia del cambio de variable en el término que contiene a $\overline{G}_i$.

$$\overline{G}_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}=\left(\frac{\partial ng}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}=n\left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}+g\left(\frac{\partial n}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}=n\left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}+g \qquad (13)$$

y como $n=\Sigma n_i$, entonces $\left(\partial n/\partial n_i\right)_{p,T,n_{j\neq i}}=1$. Ahora sería conveniente poner la propiedad intensiva "g" en función de las composiciones o fracciones molares x_i, de los compuestos que integran la solución, para las que se verifica $\Sigma x_j=1$. Así, para una disolución de "C" componentes, a presión y temperatura constantes, la propiedad depende de "C-1" fracciones molares, por lo que, eligiendo una de ellas como variable dependiente del resto, puede ponerse $x_i=1-\Sigma x_j$, y por tanto,

$$g=g(x_1, x_2, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_C) \qquad (14)$$

y de aquí: $$dg=\sum_{k\neq i}^{C}\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{j\neq k,i}}dx_k \qquad (15)$$

pero para conseguir la derivada de la propiedad con relación al número de moles, ver (13), se necesita recordar la siguiente relación: $x_k=n_k/n$, de donde surge la derivada

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}=-\frac{n_k}{n^2}=-\frac{x_k}{n} \qquad \forall k=1,2,\ldots,i-1,i+1,\ldots,C \qquad (16)$$

teniendo en cuenta este resultado, en la ecuación (15) la derivada se plantea como:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}=\sum_{k\neq i}\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{j\neq k,i}}\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}=-\sum_{k\neq i}\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{j\neq k,i}}\left(\frac{x_k}{n}\right) \qquad (17)$$

y al reemplazar este término en (13) se produce

$$\overline{G}_i=g-\sum_{k\neq i}^{C}x_k\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{j\neq k,i}} \qquad (18)$$

esta expresión puede finalmente ser introducida en la ecuación (10)

$$dg=-sdT+vdp+\sum_{i}^{C}\left[g-\sum_{k}x_k\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)\right]dx_i=-sdT+vdp+g\sum_{i}^{C}dx_i-\sum_{i}^{C}\sum_{k}^{C}x_k\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{j\neq k,i}}dx_i \qquad (19)$$

pero, de la relación entre la fracciones molares, se obtiene que $\Sigma dx_i=0$, por lo que la ecuación anterior se reduce finalmente a:

$$dg=-sdT+vdp-\sum_{i=1}^{C}\sum_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{C}x_k\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{i\neq k,i}}dx_i \qquad (20)$$

Ecuación que contiene claramente las derivadas correspondientes a las variables presión, temperatura y fracciones molares de los compuestos que integran el sistema. Por tanto, de manera simplificada y bajo un punto de vista matemático, esta ecuación puede asimilarse a la derivada de una función multivariable del tipo

$\zeta(p, T, x_1, x_2, \ldots..)=0$ (21)

que ofrece una forma más adecuada para conseguir un modelo sencillo que pueda emplearse en el tratamiento de datos y para la programación de los cálculos que la de partida, la ecuación (4). Las variables que aparecen en la posible ecuación empírica (21) son intensivas, independientes de la cantidad total de sustancia presente, aunque las x_i no son todas independientes entre sí, si lo son de T y de p.

Una relación como la (21) también resulta al aplicar a la ecuación (4) una de las propiedades de las funciones homogéneas, al dividirla por el número total de moles n de la disolución, es decir:

$$\frac{G(p,T,n_1,n_2,\ldots,n_C)}{n}=G(p,T,x_1,x_2,\ldots,x_C)\equiv g(p,T,x_1,x_2,\ldots,x_C) \quad (22)$$

La diferencial de la ecuación (21) da lugar a una expresión cuya analogía matemática con la (20) resulta clara, que aun cuando alcanza el significado físico/termodinámico que allí se plantea, permite obtener una ecuación empírica adecuada para modelizar el tratamiento de datos como se ha comentado. La derivada de (22) será:

$$dg=\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,x_j} dT+\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,x_j} dp+\sum_{k=1}^{C-1}\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{j\neq k.C}} dx_i \quad (23)$$

Este objetivo se desarrollará en las siguientes secciones. Apuntar que todo este planteamiento será aplicable a la correspondiente magnitud de exceso, g^E, en cuyo análisis se concretan los estudios de equilibrio entre fases, por lo que, a partir de ahora, centraremos esta presentación en el desarrollo de dicha cantidad.

4. Una expresión para $G^E(x)$

Para implementar ahora un modelo de soluciones se debe realizar un ejercicio para definir unas relaciones, y además con cierto sentido físico, de la función de energia de Gibbs de exceso con las variables de composición, presión y temperatura. Dichas variables han sido introducidas en trabajos anteriores [1-3] para situaciones particulares de diversas propiedades. La expresión más genérica del modelo tendrá la forma

$$M_{n,Q}^{E}=\sum_{p=2}^{Q}\left[\sum_{i_1 i_2 \ldots i_p \in CR^*(n,p)} a_{i_1 i_2 \ldots i_p} z_{i_1} z_{i_2} \cdots z_{i_p}\right] \quad (24)$$

Así, se estableció que una cantidad de exceso viene definida como la suma de las contribuciones de los efectos de todas las posibles interacciones *p-arias* de las n fracciones efectivas, donde p=2, 3, 4, etc. Q representa el máximo orden de las interacciones moleculares que se consideren, mientras que los $a_{i_1 i_2 \ldots i_p}$ son los coeficientes particulares de influencia de la combinación *p-aria* en la cantidad de exceso que se considere; incluso, en algún caso uno o varios de esos coeficientes pueden ser nulos. Para la fracción activa z_i se considera una relación con la fracción molar de la manera genérica siguiente:

$$z_i=\frac{k_{i1}x_i}{x_1+\sum k_{i1}x_i} \quad (i = 2,\ldots, n) \quad (25)$$

siendo ahora k_{i1} un coeficiente a determinar y al que dedicaremos un tratamiento separado, ver Anexos A.1 y A.2. Cuando se desarrolla la ecuación (24) puede llegarse a una expresión recurrente para el caso de n sustancias, que puede escribirse genéricamente de la siguiente forma:

$$M^{E}_{n,Q} = \sum_{i_1 i_2 \ldots i_{n-1} \in C(n,n-1)} M^{E(i_1-i_2-i_3\ldots-i_{n-1})}_{n-1,Q} + \phi_n \cdot \chi_Q \qquad (26)$$

donde $M^{E(i_1-i_2-\ldots-i_{n-1})}_{n-1,Q}$ representa a cada *fracción o contribución parcial* de la cantidad de exceso debida a la interacción de (n-1) componentes hasta un máximo de Q moléculas elegidas entre las especies i_1, i_2, ..., i_{n-1}. Cada una de las contribuciones parciales a la función de exceso, puede a su vez reducirse a las $M^{E}_{n-1,Q}$ correspondientes, y así hasta llegar únicamente a las interacciones binarias. El término $\phi_n \cdot \chi_Q$ representa esencialmente al producto entre $z_1 z_2 \ldots z_n$ y un polinomio cuyo grado depende de Q. Para el caso de un sistema ternario donde se consideren interacciones hasta de cuarto orden, la correspondiente ecuación (26) se concreta en:

$$M^{E}_{3,4} = M^{E(1-2)}_{2,4} + M^{E(1-3)}_{2,4} + M^{E(2-3)}_{2,4} + z_1 z_2 z_3 (C_0 + C_1 z_1 + C_2 z_2) \qquad (27)$$

Aquí, los términos $M^{E(i-j)}_{2,4}$ se refieren a la contribución parcial de la cantidad de exceso considerada del sistema binario i-j al cómputo global de la energía de mezcla del sistema ternario con interacciones de cuarto orden como máximo.

Como el conjunto de ecuaciones (24-27) puede aplicarse a cualquiera de las cantidades de exceso, por la naturaleza de este trabajo la dirigiremos a la función de Gibbs de exceso g^E. Para conseguir lo que se pretende, en lugar de utilizar una de las ecuaciones generalizadas, emplearemos la particular de un sistema binario simple, donde se cumple que $x_1+x_2=1$ y también $z_1+z_2=1$. De esta manera, la dependencia de la función de Gibbs de exceso con la composición, partiendo de la (24), y después de organizar términos y simplificar, queda reducida a:

$$\frac{g^E(x)}{RT} = z_1(1-z_1)\left[A_0 + A_1 z_1 + A_2 z_1^2\right] \qquad (28)$$

donde los coeficientes A_i son una combinación lineal de los *coeficientes particulares de influencia*, $a_{i_1 i_2 \ldots i_p}$, y, al menos aquí, independientes de la temperatura; la dependencia de la composición x_i está clara a través de las z_i [ecuación (25)].

5. Una expresión para $G^E(x, T, p)$

La cuestión que se plantea ahora es obtener un modelo único para la función de energía de Gibbs de exceso de un sistema multicomponente, esto es, lograr una expresión que contenga las tres variables principales, con una forma explícita del tipo $g^E = g^E(p,T,x_i)$. Por ello, en trabajos anteriores se plantearon las relaciones parciales que acogieran, en primer lugar, una dependencia únicamente de la composición x [1,2] [ver ecuaciones (28) y (25)]. Luego, en otro [3] la correspondiente dependecia de la composición y la temperatura a través de:

$$\frac{g^E(x,T)}{RT} = z(1-z)\sum_{i=0} A_i z^i \quad \text{donde:} \quad A_i = \sum_{j=1}^{3} A_{ij} T^{j-1} + A_{i4} T^{-1} \qquad (29)$$

y por último, de la composición y la presión [4]:

$$\frac{g^E(x,p)}{RT} = z(1-z)\sum_{i=0}^{2} B_i z^i \qquad \text{siendo:} \quad B_i = \sum_{j=0}^{2} b_{ij} p^j \qquad (30)$$

Con todo lo anterior, la función que se busca será una expresión en función de la concentración, similar a la planteada para los dos casos estudiados, es decir, una función

polinómica de la fracción activa z, pero donde ahora los coeficientes deberán contener a las variables intensivas de temperatura y presión. Replanteando en este instante una extensión de lo anterior para la función de Gibbs de exceso tenemos:

$$g^{E}(p,T,x)=z_1 z_2\left[g_0(p,T)+g_1(p,T)z_1(x)+g_2(p,T)z_1^2(x)\right] \quad (31)$$

pudiendo ponerse a los $g_i(p,T)$ como combinación de los coeficientes A_i de (29) y B_i de (30), de la forma que se expresa a continuación y que contendrá a las expresiones parciales planteadas para las mencionadas ecuaciones.

$$g_i(p,T)=g_{i1}+g_{i2}p^2+g_{i3}pT+\frac{g_{i4}}{T}+g_{i5}T^2 \quad (32)$$

En esta sección del artículo es importante matizar una importante cuestión sobre el modelo cuyo desarrollo se presenta. Tal como se ha expresado en las ecuaciones a las que hemos hecho referencia, en artículos anteriores se ha planteado el desarrollo de los modelos particulares (isobáricos o isotérmicos) para la función adimensional de Gibbs de exceso, g^E/RT, mientras que a partir de la ecuación (31), con la que se pretende establecer un modelo más general que acoja a las tres variables p, T, x, se ha definido una expresión para la función de Gibbs de exceso en su forma intensiva y no-adimensional. Trabajar con una función adimensional se planteó en un principio porque en el cálculo de cantidades termodinámicas donde se utilizan los ELV, es costumbre emplear datos de la función de Gibbs en su forma adimensional por su relación directa con los coeficientes de actividad. Las derivadas de la relación (32) con respecto a cada una de las variables p y T son:

$$\left[\frac{dg_i(p,T)}{dT}\right]_{p,x}=g_{i3}p-\frac{g_{i4}}{T^2}+2g_{i5}T \quad \text{y} \quad \left[\frac{dg_i(p,T)}{dp}\right]_{T,x}=2pg_{i2}+g_{i3}T \quad (33)$$

siendo ambas ecuaciones del tipo que (29) y (30). Finalmente la siguiente es una posible forma desarrollada para la ecuación que buscamos:

$$g^{E}(p,T,x)=z(1-z)\sum_{i=0}^{2}g_i z^i=z_1 z_2\left[g_0+g_1 z+g_2 z^2\right]=$$
$$=z_1 z_2\left[\left(g_{01}+g_{02}p^2+g_{03}pT+\frac{g_{04}}{T}+g_{05}T^2\right)+\left(g_{11}+g_{12}p^2+g_{13}pT+\frac{g_{14}}{T}+g_{15}T^2\right)z+\right.$$
$$\left.\left(g_{21}+g_{22}p^2+g_{23}pT+\frac{g_{24}}{T}+g_{25}T^2\right)z^2\right] \quad (34)$$

donde la expresión rigurosa para z_i será: $z_i=\dfrac{k_{i1}(p,T)x_i}{x_1+\sum k_{i1}(p,T)x_i}$ (i = 2,..., n) (35)

Aún cuando la ecuación (34) parece tener un elevado número de parámetros, en la práctica dicho número es reducido, como se verá más adelante. Es importante conocer si esta expresión es consistente con todo lo planteado en artículos anteriores, siguiendo un formalismo matemático-termodinámico y más concretamente lo establecido para las relaciones (1) y (2). En primer lugar, es preciso determinar las derivadas de la función de Gibbs de exceso con respecto a la temperatura y con respecto a la presión y conseguir así relaciones para otras propiedades, o sea que:

$$h^E=g^E-T\left(\frac{\partial g^E}{\partial T}\right)_{p,x}=g^E-Tz_1 z_2\sum\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)z^i-T\left(\frac{\partial z}{\partial k}\right)\left(\frac{dk(p,T)}{dT}\right)\left[(1-2z)\sum_{i=0}^{2}g_i z^i+z(1-z)\sum_{i=0}^{2}ig_i z^{i-1}\right] \quad (36)$$

si para simplificar denominamos

$$Y=(1-2z)\sum_{i=0}^{2}g_i z^i + z(1-z)\sum_{i=0}^{2} i g_i z^{i-1} \qquad (37)$$

expresión que puede generalizarse como: $Y=\sum_{i=0}^{3}(i+1)(g_i - g_{i-1})z^i$ siendo para nuestra aplicación $g_{-1}=g_3=0$. Introduciendo la expresión de (37) en (36)

$$h^E = g^E - Tz_1 z_2 \sum\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)z^i - T\left(\frac{dz}{dT}\right)Y = z(1-z)\sum\left[g_i - T\sum\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)\right]z^i - T\left(\frac{dz}{dT}\right)Y \qquad (38)$$

otras cantidades son:

$$c_p^E = -z(1-z)T\sum\left(\frac{\partial^2 g_i}{\partial T^2}\right)z^i - T\left(\frac{dz}{dT}\right)\left[(1-2z)\sum\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)z^i + z(1-z)\sum\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)iz^{i-1} + \left(\frac{dY}{dT}\right)\right] - TY\left(\frac{d^2 z}{dT^2}\right) \qquad (39)$$

incluso, el término entre corchetes puede plantearse de una forma más genérica, de la siguiente forma:

$$c_p^E = -z(1-z)T\sum\left(\frac{\partial^2 g_i}{\partial T^2}\right)z^i - T\left(\frac{dz}{dT}\right)\left[2\sum(i+1)\left(\frac{\partial\{g_i - g_{i-1}\}}{\partial T}\right)z^i + \left(\frac{dz}{dT}\right)\sum\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)i(i+1)(g_i - g_{i-1})z^{i-1}\right] - TY\left(\frac{d^2 z}{dT^2}\right) \qquad (40)$$

$$-s^E = z(1-z)\sum_{i=0}^{2}\left(\frac{dg_i}{dT}\right)z^i + \left(\frac{dz}{dT}\right)Y \qquad (41)$$

análogamente, para la variación con p.

$$v^E = \left(\frac{\partial g^E}{\partial p}\right)_{T,x} = z_1 z_2 \sum_i \left(\frac{\partial g_i}{\partial p}\right)_{T,x} z^i + \left(\frac{dz}{dk}\right)\left(\frac{dk(p,T)}{dp}\right)\left[(1-2z)\sum_{i=0}^{2} g_i z^i + z(1-z)\sum_{i=0}^{2} i g_i z^{i-1}\right] \qquad (42)$$

que podrá ponerse, considerando la ecuación (37), de la forma:

$$v^E = z_1 z_2 \sum\left(\frac{\partial g_i}{\partial p}\right)_{T,x} z^i + \left(\frac{dz}{dp}\right)Y \qquad (43)$$

y, de igual forma, la función de Helmoltz será:

$$a^E = z_1 z_2 \sum_{i=0}^{2}\left[g_i - p\left(\frac{dg_i}{dp}\right)\right]z^i - p\left(\frac{dz}{dk}\right)\left(\frac{dk}{dp}\right)\left[(1-2z)\sum_{i=0}^{2} g_i z^i + z(1-z)\sum_{I=0}^{2} i g_i z^{i-1}\right] \qquad (44)$$

o bien de manera más simple:

$$a^E = z_1 z_2 \sum_{i=0}^{2}\left[g_i - p\left(\frac{dg_i}{dp}\right)\right]z^i - p\left(\frac{dz}{dp}\right)Y \qquad (45)$$

resultando en las ecuaciones (38) y (42) polinomios similares a los originales para su empleo en el tratamiento de los datos de volúmenes de exceso [1] y de entalpías [2].

Por tanto, utilizaremos a partir de aquí el modelo básico (34) para su aplicación concreta a ciertos sistemas binarios para los que la bibliografía presenta datos de varias de las propiedades, en particular nos referimos a valores de ELV (isobáricos e isotérmicos), de h^E, y de v^E, también obtenidos a varias T y p.

6. Aplicación del modelo a sistemas binarios

El modelo establecido en (34) puede ser aplicado a sistemas para lo que se conozca su comportamiento de fases en un amplio rango de temperaturas y de presiones, que puedan llegar a superponerse, o al menos que ofrezcan un cierto acercamiento en p y/o en T. A pesar del gran número de investigadores que actualmente trabajan en el

campo del equilibrio entre fases, no se encuentran demasiados sistemas para los que se conozcan valores experimentales de varias de las propiedades que se ponen en juego en el modelo propuesto. Una exhaustiva búsqueda bibliográfica ha indicado que dichos datos existen para algunos conjuntos o "grupos/familias" de las mezclas alcanol+alcano, dialquilcarbonato+alcano, ester+alcanol, y aromático+alcano.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de varias versiones del modelo propuesto, utilizando como forma base o estándar la presentada en (34). Se dan diferentes casos según se modifique, por un lado, el grado del polinomio en función de la variable composición, o de la fracción activa z, y por otro, el orden del polinomio de cada coeficiente de "z" como función de las variables temperatura y presión. De esta forma se plantean tres grados diferentes para el polinomio y su vez, cada uno de ellos con cuatro o cinco coeficientes, lo que da lugar a los seis casos que se han calificado de "A" a "F" en la mencionada Tabla 1. Además, otra posibilidad que debe considerarse es la dependencia o no del parámetro k_{ij} con p y T, hecho que también se analiza.

Tabla 1. Relación de diferentes versiones del modelo, denominadas como A-F, en función del grado del polinomio, en z, y de la extensión de los coeficientes $g_i(p,T)$.

modelo, grado z	ecuación	coeficientes $g_i(p,T)$
A, n=1	$g^E=z_1z_2[g_0+g_1z_1]$	$g_i(p,T)=g_{i1}+g_{i2}p^2+g_{i3}pT+g_{i4}/T$
B, n=1	$g^E=z_1z_2[g_0+g_1z_1]$	$g_i(p,T)=g_{i1}+g_{i2}p^2+g_{i3}pT+g_{i4}/T+g_{i5}/T^2$
C, n=2	$g^E=z_1z_2[g_0+g_1z_1+g_2z_1^2]$	$g_i(p,T)=g_{i1}+g_{i2}p^2+g_{i3}pT+g_{i4}/T$
D, n=2	$g^E=z_1z_2[g_0+g_1z_1+g_2z_1^2]$	$g_i(p,T)=g_{i1}+g_{i2}p^2+g_{i3}pT+g_{i4}/T+g_{i5}/T^2$
E, n=3	$g^E=z_1z_2[g_0+g_1z_1+g_2z_1^2+g_3z_1^3]$	$g_i(p,T)=g_{i1}+g_{i2}p^2+g_{i3}pT+g_{i4}/T$
F, n=3	$g^E=z_1z_2[g_0+g_1z_1+g_2z_1^2+g_3z_1^3]$	$g_i(p,T)=g_{i1}+g_{i2}p^2+g_{i3}pT+g_{i4}/T+g_{i5}/T^2$

En cualquiera de los casos se utiliza una función objetivo ($F.O.$) que engloba las diferentes cantidades o propiedades termodinámicas empleadas en la correlación de datos. La función objetivo se plantea como:

$$F.O.=\sum_{n_p=1}^{n_p}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{P_{i,exp}-P_{i,cal}}{P_{i,exp}}\right)^2 \quad P=\gamma(iso-T),\gamma(iso-p),h^E,v^E,c_p^E; \qquad (46)$$

siendo N el número de puntos, y n_p el número de propiedades consideradas en la correlación. La Figura 3 recoge un esquema sobre el procedimiento global a seguir en la aplicación del modelo y que detallaremos en los siguientes comentarios.

Para llevar a cabo una aplicación práctica se distinguirán dos grandes casos. El primero, utilizando el modelo de manera particular para, bien un proceso isobárico o un proceso isotérmico pero teniendo en cuenta las distintas versiones del modelo según la Tabla 1. Se establece para el parámetro k_{ij} por ser, al menos en un principio, el que produce una más óptima correlación, el que corresponde a los k_{ij}-libre (nos referimos a k_v para la correlación de los v^E, a k_h para la correlación de las h^E, y a k_g para la correlación de las g^E).

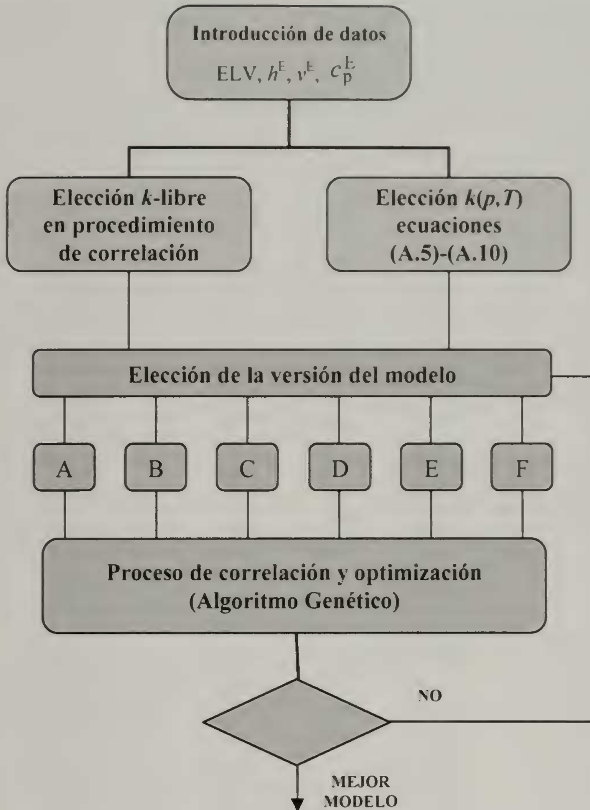


Figura 3. Diagrama de flujo correspondiente a las vias/procedimientos que se plantean en la correlación de datos o valores experimentales con el modelo de la ecuación (34) y sus derivadas

Con ello, el tratamiento de datos realizado en este primer escalón del proceso, dejando cada uno de esos valores libre en el procedimiento de ajuste, produce los resultados de la Tabla 2 para el conjunto de sistemas que allí se reflejan. Esta consideración del parámetro k_{ij}-libre, utilizada para los seis modelos que se plantean en la Tabla 1 (A a F) y las desviaciones estándar obtenidas, dan lugar al conjunto de gráficas, una para cada propiedad, de la Figura 3. En color "gris" se han sombreado las columnas correspondientes al modelo que da lugar a la desviación mínima de las propiedades consideradas en conjunto. Ello produce una valoración cualitativa global de dicha aplicación, y es que la versión del modelo calificada como "D" y como "F" ocasiona las menores desviaciones estándar en casi todos los casos (en algunos puede incluirse al "C" y al "B"), si bien la primera de las versiones con un grado inferior del polinomio en "*z*", por lo que, con el fin de evitar la sobreparametrización, consideraremos más idónea a efectos prácticos la versión "D". Indicar que las desviaciones encontradas para las c_p^E no fueron demasiado significativas en ninguna de las versiones establecidas, observándose en la Figura 4 una cierta uniformidad en los resultados de todos los modelos para cada uno de sistemas. Las mayores desviaciones para los sistemas **8** y **9** no son significativas.

Tabla 2. Error estándar, s, de los ajustes conjuntos de datos de ELV en condiciones isotérmicas e isobáricas, de entalpías de exceso, $h^E/(J\cdot mol^{-1})$, volúmenes de exceso, $10^9 v^E/(m^3\cdot mol^{-1})$, y capacidades térmicas de exceso, $c_p^E/(J\cdot mol^{-1}K^{-1})$ (cuando existen) mediante diferentes versiones del modelo (33) y calificados según la Tabla 1. Los parámetros k_g, k_h, k_v, k_c se obtienen en el procedimiento de ajuste.

	Sistema binario	Error estándar	Modelo A	Modelo B	Modelo C	Modelo D	Modelo E	Modelo F
	Alcohol + Alcano							
1	x_1Etanol+x_2Hexano Ref.[5], Ref.[6], Ref.[7], Ref.[8]	$s(g^E)^*$	0.030	0.031	0.021	0.018	0.018	0.017
		$s(\gamma_i)^*$	2.769	2.772	1.760	1.464	1.241	1.245
		$s(g^E)^{**}$	0.027	0.027	0.021	0.016	0.016	0.015
		$s(\gamma_i)^{**}$	1.689	1.687	1.166	1.067	1.058	1.035
		$s(h^E)$	98	88	86	66	82	53
		$s(v^E)$	33	34	17	17	17	17
2	x_1Etanol+x_2Heptano Ref.[5], Ref.[6], Ref.[7], Ref.[8]	$s(g^E)^*$	0.026	0.028	0.023	0.024	0.022	0.023
		$s(\gamma_i)^*$	0.412	0.419	0.301	0.266	0.224	0.247
		$s(g^E)^{**}$	0.020	0.020	0.014	0.010	0.010	0.009
		$s(\gamma_i)^{**}$	2.032	2.030	1.706	1.548	1.544	1.562
		$s(h^E)$	119	109	102	75	84	52
		$s(v^E)$	49	49	15	15	15	16
3	x_1Etanol+x_2Octano Ref.[5], Ref.[6], Ref.[10]	$s(g^E)^*$	0.047	0.044	0.048	0.045	0.047	0.041
		$s(\gamma_i)^*$	0.679	0.666	0.595	0.525	0.570	0.462
		$s(g^E)^{**}$	0.015	0.015	0.011	0.011	0.011	0.011
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.439	0.442	0.388	0.381	0.372	0.365
		$s(h^E)$	127	115	112	73	105	52
		$s(v^E)$	47	48	13	12	13	12
4	x_1Etanol+x_2Nonano Ref.[5]	$s(g^E)^{**}$	0.029	0.027	0.031	0.029	0.029	0.029
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.497	0.514	0.457	0.423	0.440	0.422
		$s(h^E)$	116	113	98	68	89	54
		$s(v^E)$	58	58	12	13	12	12
5	x_1Etanol+x_2Decano Ref.[5]	$s(g^E)^{**}$	0.073	0.071	0.071	0.068	0.070	0.073
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.422	0.449	0.384	0.418	0.358	0.313
		$s(h^E)$	140	130	106	66	98	80
		$s(v^E)$	67	65	19	20	16	15
6	x_1Propan-1-ol+x_2Heptano Ref.[11], Ref.[12], Ref.[13], Ref.[14]	$s(g^E)^*$	0.019	0.019	0.013	0.019	0.019	0.020
		$s(\gamma_i)^*$	0.332	0.321	0.156	0.218	0.218	0.280
		$s(g^E)^{**}$	0.027	0.027	0.027	0.030	0.024	0.033
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.188	0.180	0.232	0.198	0.255	0.207
		$s(h^E)$	126	120	102	95	79	36
		$s(v^E)$	20	20	7	7	7	8
	Dialquilcarbonato + Alcano							
7	x_1Dimetilcarbonato+x_2Hexano Ref.[15], Ref.[16], Ref.[17], Ref.[18]	$s(g^E)^*$	0.009	0.008	0.007	0.005	0.013	0.006
		$s(\gamma_i)^*$	0.214	0.192	0.119	0.105	0.234	0.106
		$s(g^E)^{**}$	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.064	0.059	0.069	0.056	0.082	0.055
		$s(h^E)$	121	107	113	77	76	62
		$s(v^E)$	37	37	34	35	34	33
8	x_1Dimetilcarbonato+x_2Octano Ref.[15], Ref.[16], Ref.[17], Ref.[18],Ref.[19]	$s(g^E)^*$	0.038	0.034	0.030	0.022	0.025	0.022
		$s(\gamma_i)^*$	0.359	0.336	0.382	0.205	0.302	0.177
		$s(g^E)^{**}$	0.027	0.012	0.028	0.010	0.031	0.010
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.226	0.265	0.405	0.057	0.365	0.039
		$s(h^E)$	269	111	399	80	462	85
		$s(v^E)$	31	30	19	20	19	20
		$s(c_p^E)$	2.1	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8
9	x_1Dimetilcarbonato+x_2Decano Ref.[15], Ref.[16], Ref.[17], Ref.[18],Ref.[20]	$s(g^E)^*$	0.058	0.036	0.056	0.026	0.056	0.027
		$s(\gamma_i)^*$	0.702	0.382	0.718	0.270	0.632	0.322
		$s(g^E)^{**}$	0.037	0.031	0.030	0.032	0.028	0.032
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.371	0.222	0.501	0.162	0.498	0.135

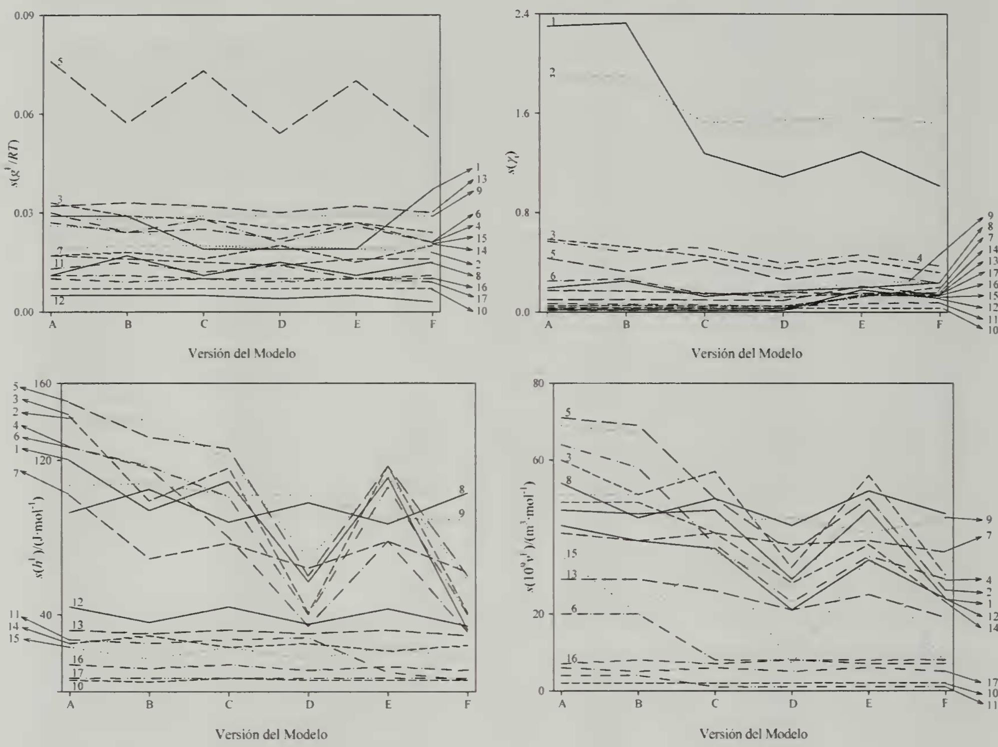
		$s(h^E)$	442	109	397	84	386	110
		$s(v^E)$	62	61	18	19	14	14
		$s(c_p^E)$	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.0
	Éster + Alcohol							
10	x_1Etanoato de Metilo+x_2Metanol Ref.[21], Ref.[22], Ref.[23], Ref.[24]	$s(g^E)^*$	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.005
		$s(\gamma_i)^*$	0.039	0.038	0.037	0.036	0.036	0.034
		$s(g^E)^{**}$	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.033	0.033	0.034	0.034	0.034	0.034
		$s(h^E)$	8	8	7	6	6	6
		$s(v^E)$	2	2	2	2	2	2
11	x_1Propanoato de Metilo+x_2Etanol Ref.[25], Ref.[26], Ref.[27], Ref.[28], Ref.[29]	$s(g^E)^*$	0.020	0.018	0.021	0.022	0.021	0.021
		$s(\gamma_i)^*$	0.362	0.341	0.298	0.270	0.277	0.219
		$s(g^E)^{**}$	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.012
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.034	0.032	0.036	0.034	0.035	0.032
		$s(h^E)$	33	33	18	26	21	19
		$s(v^E)$	4	4	1	1	1	1
	Aromático + Alcano							
12	x_1Benceno+x_2Hexano Ref.[30], Ref.[31], Ref.[32], Ref.[38], Ref.[39], Ref.[43], Ref.[44], Ref.[45], Ref.[49], Ref.[58]	$s(g^E)^*$	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004
		$s(\gamma_i)^*$	0.013	0.013	0.013	0.013	0.012	0.013
		$s(g^E)^{**}$	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.015	0.016	0.016	0.015	0.016	0.016
		$s(h^E)$	31	31	31	31	31	31
		$s(v^E)$	24	22	23	22	22	22
		$s(c_p^E)$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
13	x_1Benceno+x_2Heptano Ref.[33], Ref.[34], Ref.[35], Ref.[36], Ref.[40], Ref.[41], Ref.[46], Ref.[50], Ref.[60]	$s(g^E)^*$	0.036	0.036	0.035	0.036	0.036	0.036
		$s(\gamma_i)^*$	0.117	0.117	0.117	0.118	0.118	0.118
		$s(g^E)^{**}$	0.016	0.015	0.016	0.015	0.015	0.015
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.045	0.043	0.045	0.043	0.044	0.044
		$s(h^E)$	28	31	28	28	32	28
		$s(v^E)$	22	22	20	20	19	19
		$s(c_p^E)$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
14	x_1Benceno+x_2Octano Ref.[31], Ref.[37], Ref.[40], Ref.[42], Ref.[46], Ref.[50], Ref.[59]	$s(g^E)^*$	0.007	0.020	0.007	0.016	0.015	0.015
		$s(\gamma_i)^*$	0.017	0.040	0.019	0.031	0.026	0.026
		$s(g^E)^{**}$	0.014	0.004	0.017	0.004	0.008	0.009
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.074	0.048	0.077	0.058	0.068	0.069
		$s(h^E)$	34	29	31	24	28	28
		$s(v^E)$	21	20	17	17	16	17
		$s(c_p^E)$	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
15	x_1Tolueno+x_2Hexano Ref.[47], Ref.[48], Ref.[49], Ref.[50], Ref.[61]	$s(g^E)^*$	0.011	0.012	0.012	0.012	0.011	0.011
		$s(\gamma_i)^*$	0.024	0.026	0.023	0.024	0.024	0.024
		$s(g^E)^{**}$	0.020	0.021	0.021	0.021	0.020	0.020
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.054	0.054	0.054	0.054	0.053	0.053
		$s(h^E)$	19	19	18	18	17	17
		$s(v^E)$	8	9	5	5	6	4
		$s(c_p^E)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	x_1Tolueno+x_2Heptano Ref.[36], Ref.[50], Ref.[51], Ref.[52], Ref.[53], Ref.[54], Ref.[55], Ref.[56], Ref.[62]	$s(g^E)^*$	0.012	0.012	0.011	0.011	0.011	0.012
		$s(\gamma_i)^*$	0.031	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030
		$s(g^E)^{**}$	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.030	0.028	0.029	0.027	0.029	0.029
		$s(h^E)$	12	11	11	10	10	10
		$s(v^E)$	7	7	6	7	6	7
		$s(c_p^E)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	x_1Tolueno+x_2Octano Ref.[48], Ref.[50], Ref.[57], Ref.[58], Ref.[60]	$s(g^E)^*$	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
		$s(\gamma_i)^*$	0.015	0.014	0.014	0.013	0.014	0.014
		$s(g^E)^{**}$	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.011
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.019	0.019	0.018	0.018	0.018	0.018

		$s(h^E)$	12	10	12	9	13	8
		$s(v^E)$	6	6	5	5	7	5
		$s(c_p^E)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

* Datos de *ELV* determinados en condiciones isotérmicas. ** Datos de *ELV* determinados en condiciones isobáricas

$$s(P)=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(P_{i.exp}-P_{i.cal}\right)^2 \Big/ N}$$

Señalar que los valores de $s(g^E)$ y $s(\gamma_i)$ presentados en la Figura 4 corresponden a valores medios de entre los obtenidos para el caso isobárico e isotérmico, diferenciados en la Tabla 2. Sin embargo, para el caso de las h^E y de los v^E se han reflejado los valores medios del coeficiente estadístico *s*, pero para estas propiedades obtenidos a varias temperaturas, cuando existen.



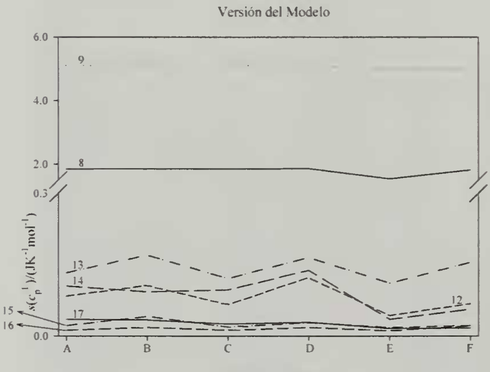


Figura 4. Desviaciones estándar, $s(y)$, con las diferentes versiones del modelo de la Tabla 1, aplicados en la correlación de los sistemas de la literatura. Los números indican la asignación del sistema según la Tabla 2, y considerando el parámetro k_{ij}-libre.

En el segundo caso que se pretende analizar, se considera que el parámetro k_{ij} depende de la presión y la temperatura de acuerdo a las propuestas realizadas para dicho parámetro en el Apéndice A.1. De esta forma, el modelo se acompaña de un mayor fundamento físico al establecer en el procedimiento de correlación, las correspondientes funciones de dependencia para k_v, k_h y k_g, de acuerdo, respectivamente, a las ecuaciones (A.5), (A.7) y (A.11). Para valorar la aplicación de los resultados obtenidos, estos se presentan de la misma forma que en la Tabla 3 y en la Figura 5.

Ahora es preciso resaltar la excepción que se estableció en el procedimiento planteado para el primero, y se refiere a las correlaciones de c_p^E, por la falta de datos/funciones de $c_p^E(T)$. Aquí se consideró un valor constante del parámetro k_{ij} como cociente de las capacidades térmicas de los compuestos integrantes de la mezcla, $k_c = c_{p.2}^o / c_{p.1}^o$, similar forma de definición a la de los volúmenes para k_v.

Tabla 3. Error estándar de los ajustes conjuntos de datos de ELV en condiciones isotérmicas e isobáricas, de entalpías de exceso, h^E/(J·mol^{-1}), volúmenes de exceso, $10^9 v^E$/(m^3·mol^{-1}), y capacidades térmicas de exceso, c_p^E /(J·mol^{-1}K^{-1}) (cuando existen), mediante diferentes versiones del modelo (34) y calificados según la Tabla 1. En todos los casos se consideró al parámetro k_{ij} dependiente de la presión y temperatura según las ecuaciones (A.5), (A.7) y (A.11) del apéndice, para evaluar respectivamente, los valores de k_v, k_h, y k_g. Para las correlaciones de c_p^E se consideró un valor de $k_{ij} = c_{p.2}/c_{p.1}$.

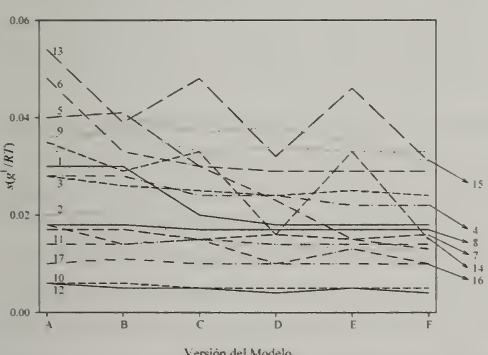
	Sistema binario	Error estándar	Modelo A	B	C	D	E	F
	Alcohol + Alcano							
1	x_1 Etanol + x_2 Hexano	$s(g^E)^*$	0.032	0.032	0.021	0.019	0.020	0.019
	Ref.[1], Ref.[2], Ref.[3], Ref.[4]	$s(\gamma_i)^*$	2.611	2.657	1.664	1.552	1.255	1.235
		$s(g^E)^{**}$	0.029	0.028	0.020	0.018	0.017	0.016
		$s(\gamma_i)^{**}$	1.691	1.718	1.167	1.106	1.077	1.062
		$s(h^E)$	158	151	123	106	109	92
		$s(v^E)$	95	95	77	80	65	67
2	x_1 Etanol + x_2 Heptano	$s(g^E)^*$	0.020	0.020	0.015	0.014	0.019	0.018
	Ref.[1], Ref.[2], Ref.[3], Ref.[5]	$s(\gamma_i)^*$	0.401	0.400	0.282	0.282	0.296	0.278
		$s(g^E)^{**}$	0.021	0.021	0.013	0.014	0.011	0.011
		$s(\gamma_i)^{**}$	2.002	1.979	1.594	1.607	1.428	1.433
		$s(h^E)$	179	181	151	153	136	135
		$s(v^E)$	98	98	76	77	56	59
3	x_1 Etanol + x_2 Octano	$s(g^E)^*$	0.035	0.033	0.034	0.033	0.038	0.037
	Ref.[1], Ref.[2], Ref.[6]	$s(\gamma_i)^*$	1.161	1.048	0.899	0.937	0.861	0.867
		$s(g^E)^{**}$	0.025	0.023	0.019	0.019	0.016	0.015
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.488	0.492	0.391	0.403	0.354	0.348
		$s(h^E)$	213	192	186	172	156	142
		$s(v^E)$	92	91	61	62	45	51
4	x_1 Etanol + x_2 Nonano	$s(g^E)^{**}$	0.028	0.028	0.024	0.024	0.022	0.022
	Ref.[1]	$s(\gamma_i)^{**}$	0.773	0.776	0.455	0.445	0.282	0.378
		$s(h^E)$	209	212	177	178	170	169
		$s(v^E)$	103	102	75	75	68	65
5	x_1 Etanol + x_2 Decano	$s(g^E)^{**}$	0.040	0.041	0.030	0.029	0.029	0.029
	Ref.[1]	$s(\gamma_i)^{**}$	0.467	0.471	0.250	0.207	0.206	0.201
		$s(h^E)$	228	225	186	178	177	165
		$s(v^E)$	132	132	113	113	96	95
6	x_1 Propan-1-ol + x_2 Heptano	$s(g^E)^*$	0.051	0.035	0.033	0.025	0.013	0.012
	Ref.[7], Ref.[8], Ref.[9], Ref.[10]	$s(\gamma_i)^*$	0.773	0.551	0.558	0.399	0.250	0.222
		$s(g^E)^{**}$	0.039	0.028	0.023	0.020	0.017	0.014
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.411	0.234	0.369	0.217	0.326	0.204

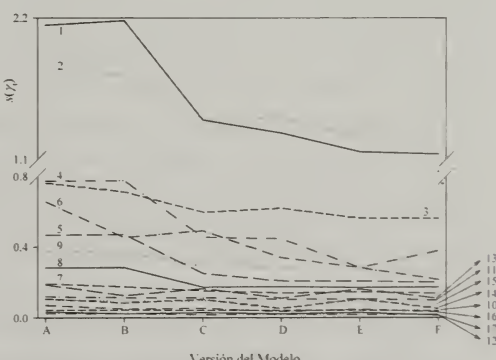
		$s(h^E)$	199	196	174	168	151	147
		$s(v^E)$	50	50	25	25	23	21
	Dialquilcarbonato + Alcano							
7	x_1 Dimetilcarbonato + x_2 Hexano	$s(g^E)^*$	0.016	0.012	0.012	0.010	0.012	0.010
	Ref.[11], Ref.[12], Ref.[13],	$s(\gamma_i)^*$	0.261	0.208	0.276	0.236	0.270	0.234
	Ref.[14]	$s(g^E)^{**}$	0.018	0.019	0.017	0.017	0.016	0.017
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.165	0.155	0.069	0.082	0.066	0.082
		$s(h^E)$	130	117	113	91	110	80
		$s(v^E)$	94	94	52	57	37	38
8	x_1 Dimetilcarbonato + x_2 Octano	$s(g^E)^*$	0.032	0.033	0.030	0.031	0.030	0.031
	Ref.[11], Ref.[12], Ref.[13],	$s(\gamma_i)^*$	0.351	0.353	0.353	0.358	0.344	0.350
	Ref.[14],Ref.[15]	$s(g^E)^{**}$	0.011	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.260	0.262	0.063	0.063	0.067	0.070
		$s(h^E)$	148	141	117	100	115	90
		$s(v^E)$	122	122	82	83	53	54
		$s(c_p^E)$	6.961	6.102	6.828	5.588	6.799	5.199
9	x_1 Dimetilcarbonato + x_2 Decano	$s(g^E)^*$	0.051	0.051	0.050	0.046	0.045	0.046
	Ref.[11], Ref.[12], Ref.[13],	$s(\gamma_i)^*$	0.673	0.672	0.475	0.467	0.439	0.413
	Ref.[14],Ref.[16]	$s(g^E)^{**}$	0.032	0.032	0.029	0.030	0.029	0.028
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.251	0.245	0.223	0.215	0.203	0.192
		$s(h^E)$	184	174	137	115	135	108
		$s(v^E)$	165	165	80	104	50	62
		$s(c_p^E)$	9.836	8.504	9.889	8.156	9.784	7.908
	Éster + Alcohol							
10	x_1 Etanoato de Metilo + x_2 Metanol	$s(g^E)^*$	0.007	0.008	0.006	0.006	0.006	0.005
	Ref.[17], Ref.[18], Ref.[19],	$s(\gamma_i)^*$	0.058	0.060	0.052	0.052	0.049	0.048
	Ref.[20]	$s(g^E)^{**}$	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.034	0.031	0.037	0.036	0.037	0.034
		$s(h^E)$	50	51	44	40	36	26
		$s(v^E)$	8	8	3	3	3	3
11	x_1 Propanoato de Metilo + x_2 Etanol	$s(g^E)^*$	0.024	0.022	0.025	0.023	0.024	0.023
	Ref.[21], Ref.[22], Ref.[23],	$s(\gamma_i)^*$	0.320	0.305	0.305	0.275	0.280	0.261
	Ref.[24], Ref.[25]	$s(g^E)^{**}$	0.012	0.012	0.013	0.012	0.012	0.012
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.034	0.030	0.031	0.033	0.032	0.033
		$s(h^E)$	65	44	54	28	37	21
		$s(v^E)$	8	8	2	2	2	2
	Aromático + Alcano							
12	x_1 Benceno + x_2 Hexano	$s(g^E)^*$	0.006	0.005	0.006	0.004	0.006	0.003
	Ref.[26], Ref.[27], Ref.[28],	$s(\gamma_i)^*$	0.032	0.023	0.029	0.024	0.029	0.013
	Ref.[29], Ref.[35], Ref.[36],	$s(g^E)^{**}$	0.006	0.004	0.005	0.004	0.005	0.004
	Ref.[40], Ref.[41], Ref.[42],	$s(\gamma_i)^{**}$	0.036	0.024	0.029	0.016	0.029	0.015
	Ref.[57]	$s(h^E)$	36	34	34	31	34	31
		$s(v^E)$	22	22	22	22	22	22
		$s(c_p^E)$	0.32	0.10	0.33	0.06	0.33	0.05
13	x_1 Benceno + x_2 Heptano	$s(g^E)^*$	0.068	0.054	0.062	0.043	0.061	0.039
	Ref.[30], Ref.[31], Ref.[32],	$s(\gamma_i)^*$	0.224	0.145	0.211	0.139	0.210	0.142
	Ref.[33], Ref.[29], Ref.[37],	$s(g^E)^{**}$	0.034	0.012	0.025	0.017	0.025	0.020
	Ref.[38], Ref.[43], Ref.[58]	$s(\gamma_i)^{**}$	0.137	0.100	0.096	0.069	0.088	0.057
		$s(h^E)$	38	34	32	27	32	27
		$s(v^E)$	27	27	20	21	20	20
		$s(c_p^E)$	0.20	0.09	0.28	0.02	0.28	0.03
14	x_1 Benceno + x_2 Octano	$s(g^E)^*$	0.040	0.035	0.038	0.014	0.038	0.014
	Ref.[34], Ref.[27], Ref.[29],	$s(\gamma_i)^*$	0.118	0.095	0.115	0.037	0.117	0.038
	Ref.[37], Ref.[39], Ref.[43],	$s(g^E)^{**}$	0.015	0.007	0.014	0.021	0.015	0.019
	Ref.[57]	$s(\gamma_i)^{**}$	0.070	0.043	0.067	0.074	0.070	0.070
		$s(h^E)$	46	43	37	29	32	25

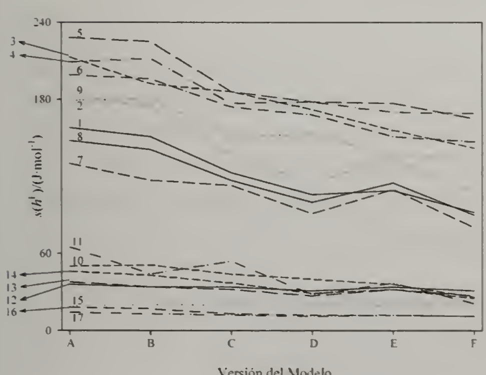
		$s(v^E)$	27	27	17	16	16	17
		$s(c_p^E)$	0.19	0.14	0.23	0.08	0.26	0.03
15	x_1 Tolueno + x_2 Hexano Ref.[44], Ref.[45], Ref.[46], Ref.[47], Ref.[48], Ref.[59]	$s(g^E)^*$	0.041	0.045	0.044	0.042	0.042	0.037
		$s(\gamma_i)^*$	0.105	0.097	0.108	0.095	0.105	0.087
		$s(g^E)^{**}$	0.028	0.038	0.034	0.037	0.032	0.029
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.101	0.094	0.091	0.082	0.087	0.071
		$s(h^E)$	19	20	20	20	20	20
		$s(v^E)$	10	8	7	7	6	7
		$s(c_p^E)$	0.05	0.03	0.05	0.02	0.05	0.02
16	x_1 Tolueno + x_2 Heptano Ref.[49], Ref.[50], Ref.[51], Ref.[52], Ref.[46], Ref.[53], Ref.[33], Ref.[54], Ref.[48], Ref.[60]	$s(g^E)^*$	0.018	0.015	0.015	0.011	0.014	0.011
		$s(\gamma_i)^*$	0.075	0.051	0.058	0.033	0.052	0.031
		$s(g^E)^{**}$	0.016	0.010	0.013	0.006	0.011	0.005
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.052	0.040	0.036	0.037	0.029	0.037
		$s(h^E)$	18	17	13	12	12	11
		$s(v^E)$	6	6	6	6	6	6
		$s(c_p^E)$	0.21	0.03	0.23	0.03	0.23	0.03
17	x_1 Tolueno + x_2 Octano Ref.[55], Ref.[46], Ref.[56], Ref.[48], Ref.[59]	$s(g^E)^*$	0.011	0.009	0.010	0.009	0.011	0.010
		$s(\gamma_i)^*$	0.024	0.020	0.015	0.015	0.015	0.015
		$s(g^E)^{**}$	0.011	0.013	0.010	0.011	0.010	0.011
		$s(\gamma_i)^{**}$	0.024	0.027	0.021	0.023	0.020	0.022
		$s(h^E)$	14	13	12	11	12	11
		$s(v^E)$	9	9	8	7	7	6
		$s(c_p^E)$	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02

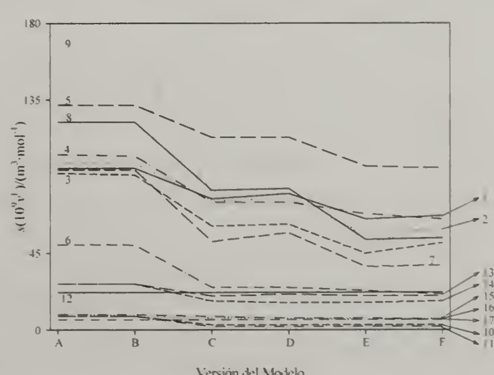
*Datos de *ELV* determinados en condiciones isotérmicas. **Datos de *ELV* determinados en condiciones isobáricas.

$$s(P)=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(P_{i,\mathrm{exp}}-P_{i,\mathrm{cal}}\right)^2 / N}$$









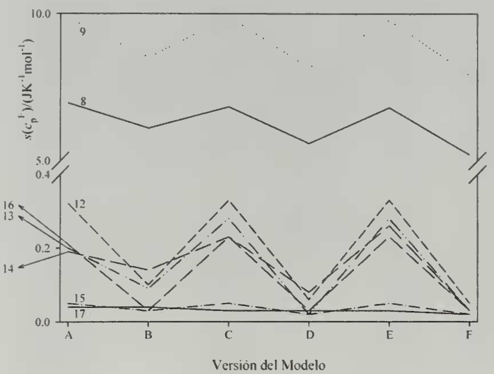


Figura 5. Desviaciones estándar, $s(y)$, con las diferentes versiones del modelo de la Tabla 1, aplicados en la correlación de los sistemas de la literatura. Los números indican la asignación del sistema según la Tabla 3, y considerando el parámetro $k_{ij}(p,T)$.

También, en la Tabla 3 se sombrearon las columnas correspondientes a los modelos que ocasionan las desviaciones mínimas globales de varias de las propiedades tratadas.

La conclusión más inmediata es que la correlación de datos con el parámetro $k_{ij}(p,T)$, como cabía esperar, produce peores resultados (cuantitativamente hablando) que cuando se considera k_{ij}-libre, hecho que también se refleja al comparar las correspondientes gráficas, Figuras 4 y 5, de los parámetros de bondad de ajuste s, si bien las diferencias no se traducen claramente en las representaciones de las propiedades termodinámicas estudiadas. Las diferencias cuantitativas según las Tablas 2 y 3 no son sustancialmente relevantes. Por tanto, como resumen decir que al valorar el conjunto de los resultados de las diferentes versiones empleadas, tanto para este último caso como para el anterior, puede proponerse como aceptable, bajo un punto de vista práctico, el modelo calificado como "D" en la Tabla 1.

Indicar por último que, con el fin de obtener una visión más cercana del tratamiento de datos de los sistemas presentados en las Tablas 2 y 3, en el Apéndice A.2 se realiza una aplicación numérica más detallada sobre el sistema binario (benceno+hexano), el cual ha sido repetidamente utilizado como sistema estándar para la comparación de las medidas experimentales realizadas con las diferentes propiedades y por diferentes autores. Además, coincide que es uno de los escasos sistemas de la literatura que ofrece un mayor número de propiedades determinadas experimentalmente y por tanto útil para comprobar la capacidad del modelo polinómico propuesto.

7. Discusión de resultados

En este trabajo se presenta un modelo matemático flexible, aplicable a la correlación de cualquier propiedad termodinámica de exceso, pero que se establece de manera primaria para función de Gibbs de exceso de un sistema multicomponente, $g^E=g^E(p, T, x_1, x_2, \ldots..)$; si bien, aquí se ha considerado su aplicación únicamente a sistemas binarios, que permite correlacionar simultáneamente datos de varias cantidades termodinámicas. La flexibilidad del modelo da lugar a expresiones particulares para los casos isobáricos o isotérmicos cuando interesen.

La expresión genérica del modelo para un sistema binario resulta ser,

$$g^E(p,T,x)=z_1(x)[1-z_1(x)]\sum_{i=0} g_i(p,T)z_1^i \qquad \text{siendo} \quad z_1=\frac{x_1}{x_1+k_{ij}(p,T)x_2} \tag{47}$$

La aplicación del modelo a los sistemas encontrados en la literatura permite llevar a cabo una elección del grado más adecuado del polinomio para los coeficientes $g_i(p,T)$, planteándose la expresión más extensa como:

$$g_i(p,T)=g_{i1}+g_{i2}p^2+g_{i3}pT+\frac{g_{i4}}{T}+g_{i5}T^2 \quad (48)$$

De las relaciones formales termodinámicas, ver ecuaciones (1) y (2), se pueden obtener relaciones particulares para cada una de las propiedades de la solución. La forma polinómica del modelo (47) presenta la ventaja de seleccionar el grado del polinomio acorde al número de cantidades termodinámicas que vayan a ser consideradas en el tratamiento matemático.

Para correlacionar simultáneamente varias propiedades se empleó un procedimiento de mínimos-cuadrados con un algoritmo genético, que minimiza las desviaciones de cada una de las propiedades que se consideren. De esta forma se determinan los valores óptimos para los coeficientes g_{ij} de (48). Para el caso del parámetro k_{ij} se analizaron dos posibilidades, una considerándolo como un parámetro adicional en el proceso de ajuste, que denominamos k_{ij}-libre, y que ofreció en general las mejores correlaciones, y otro caso, en el que el parámetro tiene un valor determinado dado por las expresiones (A.5), (A.7) y (A.10), según se trate de correlacionar, respectivamente, las cantidades de v^E, h^E y g^E, y teniendo en cuenta la variación de dichas cantidades con la presión y la temperatura. Cuando existen datos de capacidades térmicas de exceso, $c_p^E(T)$, el valor del parámetro se calcula como $k_c = c^o_{p,2}/c^o_{p,1}$.

Los resultados obtenidos indican que el modelo estima aceptablemente las diferentes propiedades de exceso para el conjunto de sistemas binarios escogidos para este estudio. Con referencia al modelo, si bien su forma polinómica contiene un elevado número de parámetros (un mínimo de quince con la versión "D", pudiendo incluso aumentar el número si los k_{ij} se dejan libre en el procedimiento de ajuste), su expresión resulta la más adecuada, ya que por sucesivas derivaciones, que da lugar a su vez, a una subsiguiente reducción de parámetros, permite incluso aplicar un procedimiento de correlación por etapas sucesivas en orden inverso a la derivación. Un ejemplo a este método en etapas será $(x,c_p^E)\rightarrow(x,h^E)\rightarrow(x,g^E)$, siempre y cuando existan los datos correspondientes a cada una de las propiedades. Además, permite una estimación aproximada de otras cantidades termodinámicas no obtenidas experimentalmente, como es el caso de la entropía, mejorándose la interpretación del comportamiento de la solución estudiada.

En la práctica normal de la aplicación del modelo pueden despreciarse los términos correspondientes a la variación de la fracción activa "z" con la presión y la temperatura, ya que la contribución de los mismos supone un pequeño porcentaje del total, tal como se aprecia en el caso detallado en el apéndice, para el sistema binario estándar (benceno+hexano), con resultados aceptables en la correlación de todas las propiedades.

Mencionar por último que el modelo propuesto en este trabajo es solo un primer paso para encontrar una solución más general, ya que la falta de una base de datos más extensa impide verificarlo en toda su extensión. Por ello, un densa labor de investigación se presenta para un futuro a medio/largo plazo, ya que además de ampliar la base de datos existentes (que puede activarse con acuerdos entre varios grupos de investigación), es necesario aún desarrollar otras aplicaciones del modelo, como su inclusión en la ecuación general de Gibbs-Duhem, su validación en la reproducción de diferentes

cantidades termofísicas como se recoge en las ecuaciones (1) y (2), y otras utilidades.

8. Bibliografía mencionada

[1] Pacheco, J. M.; Ortega, J. *Rev. Acad. Canar. Cienc.*, XIII, 115-135 (2001).
[2] Ortega, J.; Espiau, F.; Pacheco, J.M.; Toledo, F.J. *Rev. Acad. Canar. Cienc.*, XVI, 91-110 (2004).
[3] Ortega, J.; Espiau, F. *Rev. Acad. Canar. Cienc.*, XVII(3), 9-30 (2005).
[4] Ortega, J.; Espiau, F. *Rev. Acad. Canar. Cienc.*, XVIII(3-4), 143-159 (2006).
[5] Ortega, J.; Espiau, F. (2003). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 4978-4992.
[6] Hongo, M.; Tsuji, T.; Fukuchi, K.; Arai, Y. (1994). *J. Chem. Eng. Data*, 39: 688-691.
[7] Janaszewski, B.; Oracz, P.; Goral, M.; Warycha, S. (1982). *Fluid Phase Equilib.*, 9: 295-310.
[8] O'Shea, S.J.; Stokes, R.H. (1986). *J. Chem. Thermodyn.*, 18: 691-696.
[9] Zielkiewicz, J. (1993). *J. Chem. Thermodyn.*, 25: 1243-1248.
[10] Hull, A.; Kronberg, B.; Stam, J.V.; Golubkov, I.; Kristensson, J. (2006). *J. Chem. Eng. Data*, 51: 1996-2001.
[11] Gurukul, S.M.K.A.; Raju, B.N. (1966). *J. Chem. Eng. Data*, 11: 501-502.
[12] Sipowska, J.; Wieczorek, S. (1980). *J. Chem. Thermodyn.*, 12: 459-464.
[13] Benson, G.C. (1986). *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures Ser. A*, 4: 264-266.
[14] Savini, C.G.; Winterhalter, D.R.; Van Ness, H.C. (1965). *J. Chem. Eng. Data*, 10: 171-172.
[15] Rodríguez, A.; Canosa, J.; Domínguez, A.; Tojo, J. (2002a). *Fluid Phase Equilib.*, 198: 95-109.
[16] Cocero, J.M.; García, I.; González, J.A.; Cobos, J.C. (1991). *Fluid Phase Equilib.*, 68: 151-161.
[17] Rodríguez, A.; Canosa, J.; Tojo, J.; Ortega, J.; Dieppa, R. (2004). *J. Chem. Eng. Data*, 49: 86-93.
[18] García, I.; Cobos, J.C.; González, J.A.; Casanova, C. (1987). *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures Ser. A*, 4: 245-248.
[19] Pardo, J.M.; Tovar, C.A.; Troncoso, J.; Carballo, E.; Romaní, L. (2005). *Thermochim. Acta*. 433: 128-133.
[20] Valencia, J.L.; Troncoso, J.; Peleteiro, J., Carballo, E.; Romaní, L. (2005). *Fluid Phase Equilib.* 232: 207-213.
[21] Blanco, A.M.; Ortega, J. (1996). *J. Chem. Eng. Data*, 41: 566-570.
[22] Martín, M.C.; Cocero, M.J.; Mato, F. (1994). *J. Chem. Eng. Data*, 39: 538-540.
[23] Ortega, J. Comunicación personal.
[24] Ortega, J. (1995). *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures. Ser. A*, 3: 154-156.
[25] Susial, P.; Ortega, J. (1989). *J. Chem. Eng. Data*, 34: 247-250.
[26] Ortega, J.; Susial, P. (1990). *J. Chem. Eng. Jpn.*, 23: 349-353.
[27] Polak, J.; Lu, B.C.-Y. (1972). *J. Chem. Thermodyn.*, 4: 469-476.
[28] Chaar, M.; Ortega, J.; Plácido, J.; González, E. (1995). *ELDATA: Int. Electron. J. Phys.- Chem. Data*, 1: 191-208.
[29] Ortega, J.; Chaar, M.; Plácido, J. (1995). *ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data*, 1: 139-166.
[30] Myers, H.S. (1955). *Ind. Eng. Chem.* 47: 2215.

[31] Díaz, M. ; Menduina, C. (1974). *J. Chem. Thermodyn.* 6 : 1097.
[32] Paz Andrade, I.; Regueiro, M.; Baluja, M.C. (1970). *Acta Cient. Compostelana.* 7:147.
[33] Sieg, L. (1950). *Chem. –Ing. –Tech.* 22 : 322.
[34] Brown, C.P.; Mathieson, A.R.; Thynne, J.C.J. (1955). *J. Chem. Soc.* 4141-4146.
[35] Hammerl, I.; Raetzsch. M.T. (1973). *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg.* 15: 175.
[36] Kuchembecker, D. (1980). *Tesis Doctoral.* Universidad de Leipzig.
[37] Ellis, S.R.M. (1952). *Trans. Inst. Chem. Eng.* 30: 58.
[38] Nigam, R.K.; Mahl, B.S.; Singh, P.P. (1972). *J. Chem. Thermodyn.* 4: 41.
[39] Kumaran, M.K.; Benson, G.C. (1984). *J. Chem. Thermodyn.* 16: 599.
[40] Letcher, T.M. (1984). *J. Chem. Thermodyn.* 16: 805.
[41] Takenaka, M.; Tanaka, R.; Murakami, S. (1982). *J. Chem. Thermodyn.* 14: 399.
[42] Díaz Peña, M.; Núñez Delgado, J. (1975). *J. Chem. Thermodyn.* 7: 201.
[43] Murray, R.S.; Martin, M.L. (1975). *J. Chem. Thermodyn.* 7: 839.
[44] Saez, C.; Compostizo, A.; Rubio, R.G.; Crespo Colin, A.; Díaz Peña, M. (1985). *Fluid Phase Equilib.*, 24: 241.
[45] Yuan, K.S. ; Ho, J.C.K.; Koshpande, A.K.; Lu, B.C.-Y, (1963). *J. Chem. Eng. Data*, 8: 549.
[46] Jain, D.V.S.; Gupta, V.K.; Lark., B.S. (1973). *J. Chem. Thermodyn.* 5: 451.
[47] Michishita, T.; Arai, Y.; Saito, S. (1971). *Kagaku Kogaku.* 35(1): 111-16.
[48] Goral, M. (1994). *Fluid Phase Equilib.* 102: 275-286.
[49] Baluja, M.D.C. (1970). *Acta Cient. Compostelana.* 7: 3.
[50] Ortega, J.; Bolat, G. Comunicación personal.
[51] Markuzin, N.P.; Pavlova, L.N. (1974). *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad).* 44: 311.
[52] Kriss, H.; Kudryavtseva, L.S.; Eisen, O. (1975). *Eesti N.S.V. Tead. Akad. Toim.Keem.Geol.* 24: 15.
[53] Ashcroft, S.J.; Clayton, A.D.; Shearn, R.B. (1979). *J. Chem. Eng. Data* 24: 195.
[54] Yerazunis, S.; Plowright, J.D.; Smola, F.M. (1964). *AIChE J.* 10: 660.
[55] Mathieson, A.R.; Thynne, J.C.J. (1956). *J. Chem. Soc.* 3708.
[56] Lundberg, G.W. (1964). *J. Chem. Eng. Data.* 9: 193.
[57] Deshpande, A. K.; Lu, B. C. Y. (1963). *Ind. J. Tech.*1(11): 403-4.
[58] Berro, C.; Laïchoubi, F.; Rauzy, E. (1994). *J. Chem. Thermodyn.* 26: 863-869.
[59] Costas, M.; Patterson, D. (1985). *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures. Ser. A*, 3: 212-213.
[60] Tanaka, R. (1987). *J. Chem. Eng. Data.* 32: 176.
[61] Costas, M.; Patterson, D. (1985). *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 3: 217-218.
[62] Grolier, J.P.; Faradjzadeh, A. (1979). *Int. DATA Ser.. Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 2: 132.

A. Apéndices

A.1. Propuesta de cálculo para los parámetros $k_{ij}(p,T)$

Para complementar el estudio realizado es necesario conseguir una generalización de las ecuaciones particulares desarrolladas en trabajos anteriores para describir la

dependencia del parámetro k_{ij} con la temperatura [1-2] y con la presión [3], considerando en esta generalización la variación simultánea de una cantidad con la presión y la temperatura. Así, para un sustancia pura, si $v(p,T)$, entonces:

$$dv=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p} dT+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T} dp \tag{A.1}$$

dividiendo los diferentes términos por v y utilizando la definición establecida para los coeficientes de expansión isobárica α, y de compresibilidad isotérmica β, se consigue la siguiente ecuación diferencial,

$$d\,ln\,v = \alpha dT - \beta dp \tag{A.2}$$

cuya integración entre un estado inicial, tomado de referencia (p_0, T_0), y otro cualquiera (p,T), da lugar a una ecuación que puede escribirse en función de densidades como sigue:

$$\rho(p,T) = \rho_0(p_0,T_0)\cdot e^{[\beta(p-p_0)-\alpha(T-T_0)]} \tag{A.3}$$

la cual se corresponde con una relación del tipo $\phi(p,v,T) = 0$, es decir, con una ecuación de estado en función de los coeficientes característicos de una sustancia pura. Ahora, la relación más general para $k_v(p,T)$, empleado en la correlación de volúmenes de exceso y establecido como cociente de volúmenes molares, tiene la forma siguiente:

$$k_v(p,T)=k_{ij}(p,T)=\frac{V_j^o(p,T)}{V_i^o(p,T)}=\frac{M_j}{M_i}\frac{\rho_i(p,T)}{\rho_j(p,T)}=\left(\frac{M_j}{M_i}\right)\left(\frac{\rho_{i,0}}{\rho_{j,0}}\right)e^{[(\beta_i-\beta_j)(p-p_0)-(\alpha_i-\alpha_j)(T-T_0)]} \tag{A.4}$$

es decir: $k_v(p,T)=k_v(p_0,T_0)e^{[(\beta_i-\beta_j)(p-p_0)-(\alpha_i-\alpha_j)(T-T_0)]}$ (A.5)

estas relaciones permiten el cálculo del coeficiente k_h de acuerdo con la relación ya obtenida en anteriores trabajos [2,5] y que, en función de las dos variables, temperatura y presión, tiene la forma siguiente:

$$k_h(p,T)=\left(\frac{q_i}{q_j}\right)\left(\frac{r_j}{r_i}\right)^{2/3} k_v^{2/3}(p,T)=k_h(p_0,T_0)[k_v(p,T)]^{2/3} \tag{A.6}$$

$$k_h(p,T)=k_h(p_0,T_0)\left[k_v(p_0,T_0)e^{[(\beta_i-\beta_j)(p-p_0)-(\alpha_i-\alpha_j)(T-T_0)]}\right]^{2/3} \tag{A.7}$$

ya que los parámetros de área q_k y r_k no dependen de p y T. El uso de dicha ecuación está supeditada a conocer unos valores medios de α y β para las sustancias puras en los adecuados intervalos de temperatura y presión.

También, en los trabajos ya indicados antes se llevó a cabo la representación particular dela función de k_v con la temperatura (caso isobárico) [1,5], y con la presión (caso isotérmico) [4]. Ahora se realiza la representación 3D con ambas variables y el resultado se recoge en la Figura A.1, donde se muestra una escasa dependencia de k_v (para las mezclas consideradas) con la presión y la temperatura.

De acuerdo a lo anterior, para el caso de la función de Gibbs de exceso, el parámetro k_g puede adoptar una forma análoga al utilizado para las otras cantidades termodinámicas analizadas. O sea, que podemos escribir una expresión del tipo:

$$k_g(p,T)=k_g(p_0,T_0)e^{[(\beta_i-\beta_j)(p-p_0)-(\alpha_i-\alpha_j)(T-T_0)]} \tag{A.8}$$

bajo un punto de vista práctico, al referirnos al valor de $k_g(p_0,T_0)$ como una constante en unas condiciones de referencia, señalar que dichas condiciones no siempre coincidirán con aquellas para las que fueron obtenidos los coeficientes térmicos, por lo que la

ecuación (A.8) puede generalizarse aun más para escribirla como:

$$k_g(p,T)=Ae^{[(\beta_i-\beta_j)(p-p_0)-(\alpha_i-\alpha_j)(T-T_0)]} \quad \text{(A.9)}$$

o bien: $k_g(p,T)=Ae^{[B(p-p_0)-C(T-T_0)]}$ (A.10)

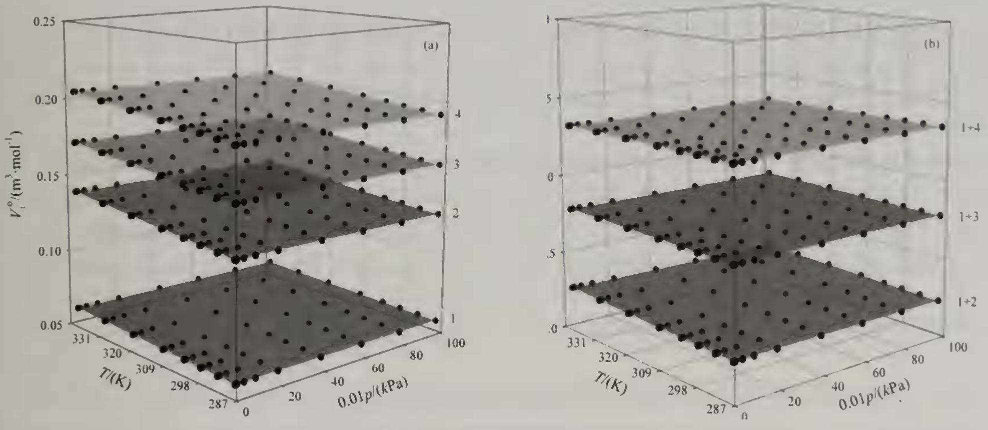


Figura A-1.- (a) Representación de la variación de los volúmenes molares V_i^o, de compuestos puros (1:etanol, 2:hexano, 3:octano, 4:decano) con la presión y la temperatura. (b), Variación del parámetro k_χ de las mezclas binarias indicadas con los compuestos anteriores, con la presión y la temperatura.

es decir, sustituyendo los coeficientes térmicos, α y β, y el valor de $k_g(p_0,T_0)$ por unos parámetros a determinar en el procedimiento de ajuste, lo que originará un claro aumento del número de parámetros y posiblemente una ligera disminución de las desviaciones estándar, esto supone una sobreparametrización innecesaria en la mayor parte de los casos.

Por ultimo, para el caso de las correlaciones de las capacidades térmicas específicas de exceso, c_p^E, no se han encontrado valores de esta cantidad a diferentes temperaturas y presiones, para los compuestos puros y para los sistemas binarios elegidos en este trabajo, por lo que se ha considerado un valor constante de $k_{ij}=c_{p,2}^o/c_{p,1}^o$ a una determinada presión y temperatura.

A.2. Análisis de la función $k_{ij}(p,T)$ y su utilidad en el modelo propuesto

Como ejemplo de la utilidad del modelo propuesto, se presenta aquí una aplicación detallada de la versión D de la Tabla 1, ya que resultó ser bastante adecuada para la mayoría de los casos expuestos en la Tabla 2 y 3, indicando luego los resultados numéricos y las gráficas correspondientes al binario (benceno+hexano), por ser el sistema que presenta el mayor número de datos (isotérmicos e isobáricos) referenciados de varias de las propiedades, ELV, h^E, v^E, y c_p^E, utilizadas en el modelo. La ecuación completa de la versión del modelo “D” para la función de Gibbs de exceso, es la presentada en (34). Considerando las correspondientes definiciones establecidas con las ecuaciones (1) y (2) para conseguir las demás propiedades, pueden detallarse las relaciones particulares de

cada una de ellas. Como se comentó en la sección 5 de este artículo, en el tratamiento de datos termodinámicos de mezclas, es costumbre utilizar para el equilibrio entre fases la función de exceso de Gibbs en la forma adimensional, g^E/RT, obtenida a partir de los coeficientes de actividad, γ_i. Sin embargo, la primera derivada de esta función con relación a la temperatura para conseguir las entalpías de exceso, permite utilizar la forma no-adimensional expresada en (34).

Así, la relación de g^E/RT con la entalpía h^E, viene dada por:

$$\frac{h^E}{RT^2}=-\left[\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial T}\right]_{p,x}=-\left[\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial g^E}{\partial T}\right)_{p,x}-\frac{g^E}{RT^2}\right]=\frac{g^E}{RT^2}-\frac{T}{RT^2}\left(\frac{\partial g^E}{\partial T}\right)_{p,x} \tag{A.11}$$

ecuación idéntica a la (36) o (38) que describe a la h^E como función potencial de g^E. Se trata ahora de definir cada uno de los dos sumandos de (A.11), teniendo en cuenta la (A.7) para determinar (dz/dT), y considerar la expresión (37) para el término Y y su derivada. Con ello, la h^E, al considerar los coeficientes $g_i(p,T)$ de (34), resulta:

$$h^E=z(1-z)\sum_{i=0}^{2}\left(g_{i1}+g_{i2}p^2+\frac{2g_{i4}}{T}-g_{i5}T^2\right)z^i-T\left(\frac{dz}{dT}\right)Y \tag{A.12}$$

Las ecuaciones para las otras cantidades termodinámicas de exceso, como c_p^E y s^E, pueden conseguirse fácilmente desarrollando las respectivas ecuaciones. Así, la ecuación (40) para c_p^E, se escribe ahora

$$c_p^E=-z(1-z)2T\sum\left(\frac{g_{i4}}{T^3}+g_{i5}\right)z^i-T\left(\frac{dz}{dT}\right)\sum_{i=0}^{3}(i+1)\left(\frac{d(g_i-g_{i-1})}{dT}\right)z^i-TY\left(\frac{d^2z}{dT^2}\right) \tag{A.13}$$

y teniendo en cuenta la (41), la entropía de exceso sería

$$-s^E=z(1-z)\sum_{i=0}^{2}\left(g_{i3}p-\frac{g_{i4}}{T^2}+2g_{i5}T\right)z^i-T\left(\frac{dz}{dT}\right)Y \tag{A.14}$$

En el caso de utilizar datos de ELV isotérmicos, los volúmenes de exceso v^E, y la función de Helmoltz a^E, pueden determinarse, con las ecuaciones (43) y (44), respectivamente, dando lugar a:

$$v^E=z(1-z)\sum_{i=0}(2g_{i2}+g_{i3}T)z^i+\left(\frac{dz}{dp}\right)Y \tag{A.15}$$

$$a^E=z(1-z)\sum_{i=0}^{2}\left(g_{i1}-g_{i2}p^2+\frac{g_{i4}}{T}+g_{i5}T^2\right)z^i-p\left(\frac{dz}{dp}\right)Y \tag{A.16}$$

Ahora es necesario un análisis sobre el empleo de los correspondientes parámetros k_{ij} y de sus derivadas con relación a p y T, ya que su intervención es clara en todas las ecuaciones anteriores. Resulta imprescindible estudiar su participación, y la del término donde se encuentre implicado, en el computo final de los resultados del modelo. Así, para el caso particular de la variación con la temperatura, es preciso considerar que:

$$\frac{dz(k,T)}{dT}=\left(\frac{\partial z}{\partial k}\right)\left(\frac{dk}{dT}\right)=\frac{x(1-x)}{[x+k(1-x)]^2}\left(\frac{dk}{dT}\right) \tag{A.17}$$

pudiendo calcularse la variación del parámetro k con T de acuerdo a una de las expresiones presentadas, (A.5), (A.7), (A.8), o (A.10). En caso de no considerar la variación de k con T, la nulidad del término (A.17) eliminaría los correspondientes en las ecuacio-

nes (A.12)-(A.14), con las correspondientes simplificaciones. La variación de z con p, ecuaciones (A.15), (A.16), se lleva a cabo con un procedimiento bastante análogo y no será expuesto para evitar repetición.

A.2.1. Correlación de datos para sistema estándar (benceno+hexano)

En esta sección se presentan los resultados de la aplicación detallada del modelo sobre el sistema (benceno+hexano), que utilizaremos para llevar a cabo un más completo análisis de resultados, su validación cuantitativa y cuantitativa, y verificación si fuera necesario por otros autores. Como se ha indicado, una de las razones es que, para dicho sistema la bibliografía dispone de un buen número de datos experimentales para varias de las propiedades de mezcla aquí consideradas. Por ser sometido a una experimentación continuada, los valores experimentales y/o correlaciones de las cantidades termodinámicas de este sistema son utilizados por muchos investigadores para su empleo como referencia, o estándar de comparación, para la verificación de los procedimientos empleados. Concretamente, en la bibliografía consultada aparecen datos de ELV isobáricos [30] e isotérmicos [43-45], datos de h^E [31,32,50] y de v^E [38,39,50] a varias temperaturas, y datos de c_p^E [59].

Para llevar a cabo la correlación de datos se ha utilizado la versión del modelo indicado por "D" en la Tabla 1, y se ha seguido el procedimiento detallado en el esquema de la Figura 3. Se realizó la correlación simultánea de las cantidades cuyos datos experimentales para esa mezcla se recogen en la literatura indicada en el párrafo anterior y las ecuaciones (A.12) a (A.18).

Otra apreciación importante sobre la forma polinómica del modelo, que podría dificultar a priori su aplicación, la constituye precisamente la consideración o no de la variación del parámetro k_{ij} con la presión y la temperatura. Si se tuviese en cuenta esa variación, a través de (dz/dT), aunque su inclusión sería científicamente más rigurosa, provocaría un aumento de los sumandos de cada una de las expresiones establecidas para las cantidades termodinámicas, ver ecuaciones (A.12) a (A.16), que de no ser así, quedarán reducidas sólo al primero de los sumandos.Por ello, en esta aplicación también

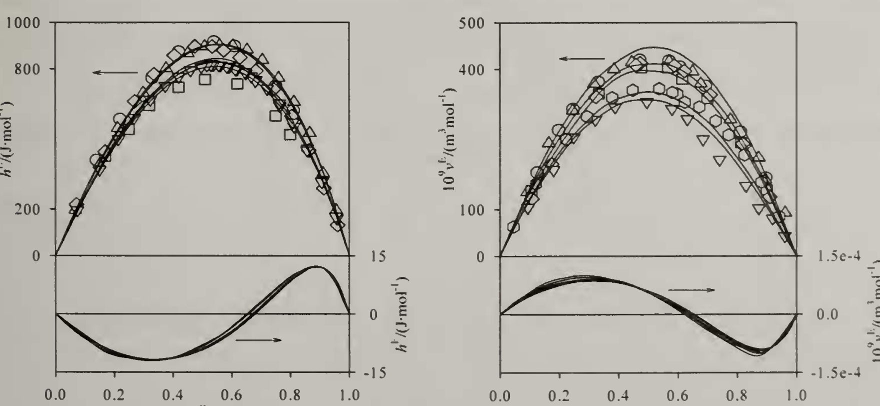


Figura A-2. Para el sistema binario benceno+hexano. Representación de las contribuciones que aportan los diferentes sumandos separadamente, -parte superior, haciendo (dz/dT)=0; parte inferior, contribución del término con (dz/dT),- a la propiedad de exceso total: (a) sobre las h^E según la ecuación (A.12); (b), sobre los v^E según la ecuación (A.15).

hemos querido observar la contribución cuantitativa de esos términos en el computo total de la funciones termodinámicas derivadas de la g^E. Así, gráficamente en la Figura (A-2) se aprecia que para el caso de las entalpías supone aproximadamente un 1,5% del total, mientras que para los volúmenes la participación es prácticamente nula.

Por esta razón, los resultados de la aplicación sobre el sistema (benceno+ hexano) se presentan considerando solo el primero de los sumandos de cada una de las ecuaciones (A.12) a (A.16). Los resultados finales se indican en la Tabla (A-1), distinguiéndose dos grandes columnas para la versión D elegida, dependiendo de la consideración realizada sobre el parámetro k_{ij}. Así, el conjunto de la izquierda se refiere a los coeficientes $g_i(p,T)$ cuando el parámetro se considera libre en el procedimiento de ajuste, k_{ij}-libre. Las tres últimas columnas de la derecha indican los resultados obtenidos de los coeficientes y las desviaciones al hacer variar los correspondientes parámetros k_{ij} con la presión y temperatura, acorde a los datos experimentales utilizados; es decir utilizando valores de $k(p,T)$ acorde a las relaciones obtenidas en el apéndice A.1.

Se aprecia que las diferencias no son muy significativas en la diferente consideración del parámetro k_{ij}, por lo que el empleo en este caso, de uno u otro camino en el proceso de correlación resulta indistinto. Por último, destacando una vez mas la buena correlación conseguida, al menos bajo un punto de vista cuantitativo, de las cantidades termodinámicas de este sistema binario, también deseamos hacer referencia a una representación en 3D y en 2D de los diferentes conjuntos de datos utilizados. En la Figura A-3 se muestran distintas gráficas con los puntos experimentales encontrados por diferentes autores y en distintas condiciones de presión y temperatura. También se presentan las curvas obtenidas en las correlaciones de las diferentes cantidades utilizando dos versiones del modelo para comparación, la versión "D" que hemos elegido aquí como base para mostrar el procedimiento de trabajo, y con los parámetros de la Tabla (A-1) y k_{ij}-libre, y la versión "F", haciendo variar el parámetro k_{ij} con la p y T. Las diferencias entre ambos son inapreciables.

Tabla A-1. Coeficientes, g_{ij}, para la versión del modelo "D" según Tabla 1, obtenidos en la correlación conjunta de γ_i de los ELV, isotérmico e isobárico, y las propiedades h^E, v^E y c_p^E del sistema binario $x_1$benceno+$x_2$hexano, **(12)** en las Tablas 2 y 3, junto a la desviación estándar $s(M)$ de la cantidad M. Se considera el caso en que los parámetros k_{ij}-libre y el caso en que son funciones de p y T según las expresiones (A.5), (A.7), (A.10). Q corresponde a g^E/RT.

	Parámetros k_v, k_h, k_g y k_c determinados junto a los g_{ij} en el proceso de ajuste, es decir, k_{ij}-libre.			Parámetros k_v, k_h, k_g y k_c función de p y T según las expresiones (A.5), (A.7), (A.10).		
	g_{0j}	g_{1j}	g_{2j}	g_{0j}	g_{1j}	g_{2j}
	Modelo D					
j = 1	-21.0	-889.2	-782.8	-1394.2	833.4	58.6
j = 2	2.267×10^{-8}	8.355×10^{-9}	2.199×10^{-9}	2.779×10^{-8}	-1.131×10^{-10}	6.240×10^{-10}
j = 3	-8.608×10^{-9}	-8.291×10^{-9}	-1.605×10^{-9}	-1.140×10^{-8}	-4.396×10^{-9}	2.067×10^{-10}
j = 4	516069.1	146170.7	209989.7	914559.6	-540801.0	196343.6
j = 5	-3.917×10^{-4}	4.467×10^{-4}	2.393×10^{-3}	-2.084×10^{-3}	7.449×10^{-3}	-1.270×10^{-5}
$s(Q)$			0.004[1,2,3,4]			0.004[1,2,3,4]
$s(\gamma_i)$		k_g = 1.124	0.013[1,2,3,4]			0.022[1,2,3,4]
$s(h^E)$		k_h = 1.350	31[5,6,7]			31[5,6,7]
$s(v^E)$		k_v = 1.328	22[7,8,9]			22[7,8,9]
$s(c_p^E)$		k_c = 0.938	0.08[10]			0.06[10]

[1]Ref. [30]; [2]Ref.[43]; [3]Ref.[44]; [4]Ref.[45]; [5]Ref.[31]; [6]Ref.[32]; [7]Ref.[50]; [8]Ref.[38]; [9]Ref.[39]; [10]Ref.[59]

Los resultados de la aplicación sobre el sistema (benceno+hexano) se presentan considerando únicamente el primero de los sumandos de cada una de las ecuaciones (A.12) a (A.16). Los resultados finales se indican en la Tabla (A-1), distinguiéndose dos grandes columnas para la versión del modelo elegida, dependiendo de la consideración realizada sobre el parámetro k_{ij}. Así, el conjunto de la izquierda se refiere a los coeficientes $g_i(p,T)$ cuando el parámetro se considera libre en el procedimiento de ajuste, k_{ij}-libre. Las tres últimas columnas de la derecha indican los resultados obtenidos de los coeficientes y las desviaciones al hacer variar los correspondientes parámetros k_{ij} con la presión y temperatura, acorde a los datos experimentales utilizados; es decir utilizando valores de $k(p,T)$ acorde a las relaciones obtenidas en el apéndice A.1.

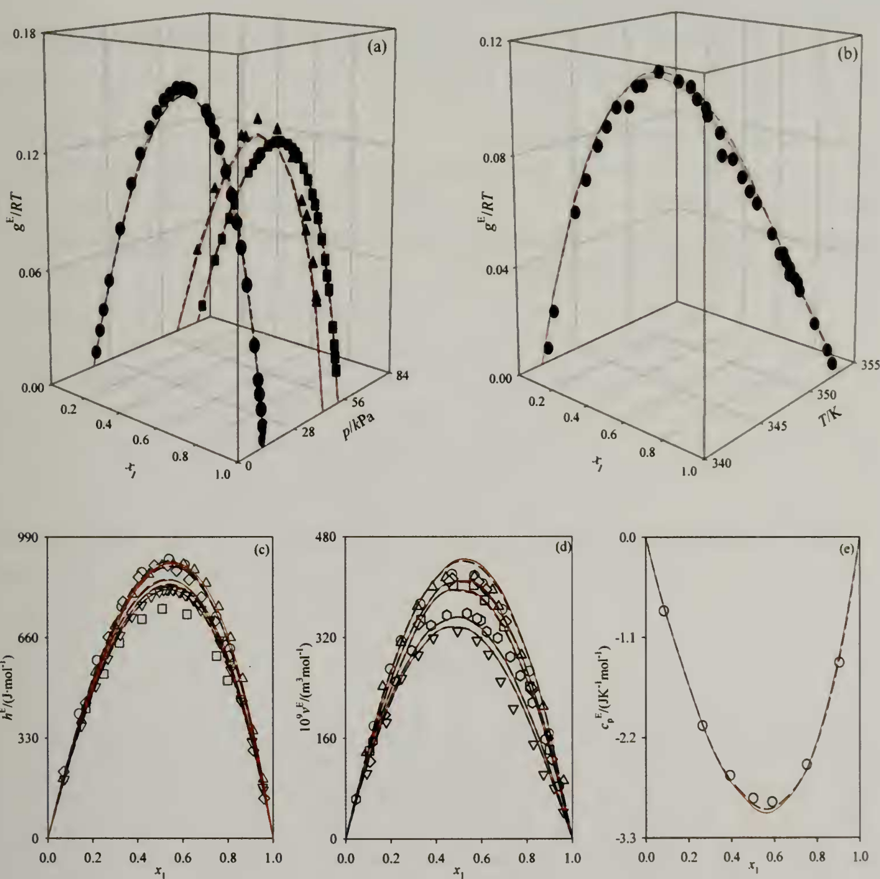


Figura A-3. Representación de los valores experimentales de diferentes cantidades termodinámicas y las curvas de correlación obtenidas mediante la versión D, con los parámetros k_g, k_h, k_v y k_c determinados en el proceso de ajuste (———), y la versión F del modelo con los parámetros k_g, k_h, k_v y k_c como función de p y T según las expresiones (A.5), (A.7), (A.10) (— — —) frente a la concentración del sistema binario x_1Benceno+x_2 Hexano (**12**) de la Tabla 2 y 3. (a) Función de energía de Gibbs de exceso del *ELV* isotérmico a T = 298.15 K (■), T = 328.15 K (▲) y T = 333.15 K (●). (b) Función de energía de Gibbs de exceso del *ELV* isobárico a p = 101.32 *k*Pa (●). (c) Entalpía de exceso a T = 293.15 K (○), T = 298.15 K (△), T = 313.95 K (□), T = 318.15 K (◇) y T = 323.15 K (▽). (d) Volumen de exceso a T = 288.15 K (○), T = 298.15 K (△), T = 303.15 K (□), T = 308.15 K (◇), T = 318.15 K (▽) y T = 323.15 K (●). (e) Capacidad térmica de exceso a T = 298.15 K (○).

Se aprecia que las diferencias no son muy significativas en la diferente forma de considerar al parámetro k_{ij}, por lo que utilizar uno u otro camino en el proceso de correlación resulta indistinto. Por último, destacar la buena correlación conseguida, al menos bajo un punto de vista cuantitativo, de las cantidades termodinámicas de este sistema binario, que se refleja en una representación en 3D y en 2D de los diferentes conjuntos de datos utilizados. En la Figura A-3 se muestran distintas gráficas con los puntos experimentales encontrados por diferentes autores y en distintas condiciones de presión y temperatura. También se presentan las curvas obtenidas en las correlaciones de las diferentes cantidades utilizando dos versiones del modelo para comparación, la versión "D" que hemos elegido aquí como base para mostrar el procedimento de trabajo, y con los parámetros de la Tabla (A-1) y k_{ij}-libre, y la versión "F", haciendo variar el parámetro k_{ij} con la p y T. Las diferencias entre ambos son inapreciables.

Como resumen de esta aplicación, consideramos que el modelo utilizado en una correlación conjunta de las diferentes propiedades de una solución binaria resulta adecuado, ya que incluso permite una flexibilidad en la elección del número de parámetros acorde a la exigencia de los investigadores. Sin embargo, con la realización de este trabajo se ha mostrado la evidente necesidad de datos termodinámicos de soluciones en condiciones más extremas con el fin de contrastar aun más si cabe su utilidad. Por ello, la continuidad de este trabajo en un futuro permitirá ampliar la utilidad del modelo propuesto con la forma más óptima del mismo.